Énergie, Mines et Ressources Canada | Energy, Mines and Resources Canada

CANMET

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie | Canada Centre for Mineral and Energy Technology

MÉTHODES INSTRUMENTALES POUR L'ANALYSE DES MINERAIS, DES ROCHES ET MATÉRIAUX CONNEXES

ELSIE M. DONALDSON *

MONOGRAPHIE 881 F
DEUXIÈME ÉDITION

MICROMEDIA

626 pp

* Chercheur scientifique, Groupe des projets spéciaux, Laboratoire de chimie, Laboratoires des sciences minérales, CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1988

En vente au Canada par l'entremise des

Librairies associées
et autres libraires

ou par la poste auprès du

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa (Canada) K1A 0S9

N° de catalogue M32-881/1988F — au Canada: $28.00
ISBN 0-660-92268-1 — à l'étranger: $33.60
Prix sujet à changement sans préavis

AVANT-PROPOS

Les scientifiques s'intéressant à l'étude des procédés métallurgiques négligent souvent l'importance fondamentale de la chimie analytique. Sans elle, il serait impossible d'entreprendre les recherches métallurgiques et d'autres recherches expérimentales nécessitant le recours à l'analyse des substances. L'importance de l'analyse dans le contrôle économique des procédés chimiques industriels et la demande de plus en plus pressante placée sur cette branche de la chimie par l'industrie ont créé le besoin de méthodes simples et rapides. D'autre part, notre connaissance accrue de la nature des substances et de leurs réactions chimiques a mis en évidence la présence d'erreurs dans les vieilles méthodes et la nécessité d'apporter des correctifs. En conséquence, les spécialistes de la chimie analytique du CANMET et d'autres organismes ont sans relâche tenté de simplifier et d'améliorer leurs méthodes.

Au cours des 30 ou 40 dernières années, la quête de méthodes simples, précises et rapides nécessitant le moins de séparations chimiques possibles s'est traduite par l'apparition de méthodes instrumentales basées sur diverses techniques telles la spectrophotométrie d'absorption de lumière, la polarographie, la potentiométrie, la fluorimétrie, la spectrophotométrie d'émission de flamme et la spectrophotométrie d'absorption atomique. Une bonne part des premiers travaux de recherche et de développement en chimie analytique portant sur l'application de techniques instrumentales à l'analyse des minéraux et des roches n'ont jamais été publiés ni dans la documentation publique ni dans des rapports ministériels. C'est dans la première édition de la présente monographie que ces méthodes ont finalement été publiées, au début des années 70.

La présente deuxième édition, révisée et considérablement élargie, a été préparée d'une part parce qu'il existait une demande et d'autre part en raison du nombre des nouvelles méthodes instrumentales mises au point par le Laboratoire de chimie des Laboratoires des sciences minérales depuis la publication de la première édition en 1974. Tout comme la première édition, le présent document se veut un manuel et une source de référence à l'intention des chimistes et du personnel technique de CANMET ainsi qu'à tous ceux qui sont engagés dans des travaux semblables dans l'industrie et dans d'autres organismes.

Le Directeur général,
W.G. Jeffrey

PRÉFACE

Depuis la publication, en 1974, de la première édition du présent manuel de laboratoire (Énergie, Mines et Ressources, Monographie 881 de la Direction des Mines), dans lequel étaient exposées les méthodes employées par le Laboratoire de chimie de l'ancienne Division des sciences minérales, de nombreux changements ont eu lieu au sein de la Direction des Mines. En janvier 1975, celle-ci a été réorganisée et a pris pour nom "Le Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie" (CANMET); dans le cadre de cette réorganisation, la Division des sciences minérales et la Division de la métallurgie extractive ont été réunies et ont formé les Laboratoires des sciences minérales (LSM). Cette réunion a entraîné la fusion des laboratoires de chimie de la Division des sciences minérales et de la Division de la métallurgie extractive, qui forment l'actuel Laboratoire de chimie des LSM, qui regroupe donc les compétences et l'appareillage d'analyses spécialisé des deux anciens laboratoires. Cette situation a provoqué une augmentation importante du nombre des méthodes couramment employées par l'actuel Laboratoire de chimie car bien des méthodes ayant été mises au point ou utilisées dans l'ancien laboratoire de chimie de la Division de la métallurgie extractive n'étaient plus employées dans l'ancien laboratoire de la Division des sciences minérales et n'avaient pas été par la suite publiées dans la première édition de ce manuel. Enfin, au fil des ans, de nombreuses nouvelles méthodes de spectrophotométrie d'absorption de lumière et d'absorption atomique ont été élaborées et certaines méthodes de dosage volumétrique ont fait l'objet d'un examen critique dans le cadre d'un volet ou l'autre du Projet canadien de matériaux de référence certifiés (PCMR) du CANMET. Certaines des méthodes instrumentales et de dosage volumétrique présentées dans la première édition ont aussi été revisées par suite de problèmes analytiques qui se sont posés ou par suite de l'information recueillie au cours des programmes de certification inter-laboratoires du PCMR. La plupart de ces révisions reflètent le travail et l'expérience de l'auteur. Les modes opératoires des nombreuses nouvelles méthodes ayant été mises au point ou modifiées dans le laboratoire de chimie n'ont pas été publiées dans la documentation du domaine publique ou dans les rapports du CANMET et sont en conséquence introuvables sous une forme qui puisse être rapidement diffusée. Pour ces raisons et vu l'accueil fait à la première édition par la collectivité tant internationale que nationale, il a été jugé nécessaire de préparer cette deuxième édition révisée.

Les buts et le plan général de la présentation de la matière demeurent les mêmes pour cette deuxième édition que pour la première. En conséquence, nous avons de nouveau tenté de fournir non seulement un répertoire complet des modes opératoires de l'analyse de chacun des éléments, mais aussi de mettre à la disposition des chimistes et des autres membre du personnel des renseignements sur les réactions chimiques en jeu, sur les perturbations pertinentes et sur les limites des méthodes. Parfois, nous donnons pour un seul élément deux et même trois méthodes ou plus car une méthode donnée n'est pas nécessairement la meilleure sur toute l'étendue de dosage pour différents types d'échantillon. Toutes les méthodes classiques de dosage gravimétrique et volumétrique, révisées bien entendu, qui ont été présentées dans la première édition ont été incluses dans ce manuel. De nombreuses sont encore employées pour le dosage en série de grandes quantités d'éléments, ou encore dans le cadre du PCMR, ou pour confirmer la validité des résultats obtenus par des méthodes instrumentales. Nous avons particulièrement pris soin de présenter les étapes de chaque mode opératoire dans un ordre logique et de donner la raison de chacune de ces étapes, afin de souligner l'importance des détails qui, s'ils sont omis, peuvent mener à des résultats faussés. Par ailleurs, il n'est nullement prétendu que de nombreuses méthodes sont originales ou qu'elles pourront être appliquées à tous les types d'échantillon, particulièrement s'il s'agit de minerais et de produits de fabrication. Certaines méthodes, en particulier celles qui ont déjà été présentées dans la première édition, n'ont pas été utilisées pour l'analyse de tous les échantillons possibles mentionnés et les échantillons comparables. Nous donnons par contre des références qui donnent de plus amples renseignements sur les méthodes, leur application et sur les modes opératoires de séparation décrits, à la fin de chacune des méthodes. Sont aussi donnés des renvois aux rapports publiés par l'ancienne Direction des Mines, les noms des divisions en cause et de la Direction apparaissant alors dans les références.

Les méthodes instrumentales qui se fondent sur la spectroscopie d'émissions, la fluorescence de rayons X et l'activation neutronique ne sont pas incluses dans ce manuel. Exception faite de plusieurs méthodes récentes et abrégées de dosage par absorption atomique à haute température de l'or, de l'argent, du platine et du palladium, les méthodes de dosage à haute température des éléments du groupe du platine par captage de l'étain ne sont pas incluses dans le manuel car les modes opératoires détaillés ont été publiés dans des journaux de chimie analytique qu'on peut facilement se procurer (voir "The tin-collection scheme for the determination of the platinum-group metals, gold and silver", G.H. Faye et P.E. Moloughney,

Talanta, 19:269-284; 1972). Par contre, ont été incluses la méthode de dosage fluorimétrique de l'uranium et plusieurs méthodes courantes de contrôle de série permettant de contrôler la stabilité des concentrés de sulfures.

Nous nous conformons dans tout le manuel au système SI selon les exigences du Guide canadien de familiarisation au système métrique et selon les exigences rédactionnelles du Journal canadien de chimie et de la revue Analytical Chemistry. L'expression "poids" et son symbole "w" ont été remplacés par l'expression "masse" et son symbole "m". Par souci de concision, l'emploi du symbole "M" n'appartenant pas au SI et représentant la concentration en moles par litre est employé. De façon semblable, parce que les grandes revues de chimie analytique emploient toujours l'expression "normalité" et son symbole "N" pour exprimer la concentration des réactifs employés dans les méthodes titrimétriques, cette unité et son symbole sont aussi employés dans la section du manuel consacrée aux méthodes de dosage volumétrique, pour prévenir toute ambiguïté et éviter une révision considérable des méthodes publiées dans la première édition. Cependant, la concentration des réactifs employés dans toutes ces méthodes est aussi exprimée en termes de la molarité.

REMERCIEMENTS

Pour établir cette édition, nous avons librement consulté pour y trouver des explications sur les modes opératoires et sur les perturbations pertinentes les livres de référence "Solvent extraction of metals" de De, Khopkar et Chalmers, "The solvent extraction of metal chelates", de Stary, "Solvent extraction in analytical chemistry" de Freiser et "Outlines of methods of chemical analysis" de Lundell et Hoffman ainsi que les ouvrages classiques, c'est-à-dire "Applied inorganic chemistry" de Hillebrand, Lundell, Bright et Hoffman, "Scott's standard methods of chemical analysis" de Furman, "Treatise on analytical chemistry" de Kilthoff et Elving, "Colorimetric determination of traces of metals" de Sandell, "Rock and mineral analysis" de Maxwell et "Atomic absorption spectroscopy" de Slavin, ouvrages tous cités dans la première édition. Les exposés de certaines méthodes mises au point ou employées par l'ancien laboratoire de chimie de la Division de la métallurgie extractive ont été écrits pour le présent manuel à partir de renseignements donnés dans des méthodes précédemment décrites dans des manuels de laboratoire publiés au sein du Ministère par J.C. Ingles (Manual of analytical methods for the uranium concentrating plant, Monographie 866 de la Direction des Mines) et par G.A. Hunt, R.J. Guest, J.C. Ingles, A. Hitchen et D.J. Barkley (A manual of analytical methods used by

the Canadian mining industry, Partie 1 et 2, rapports de division EMI 72-15 et 74-14).

Parmi le personnel du Laboratoire de chimie, il nous faut remercier tout particulièrement R.G. Sabourin, gestionnaire, G.H. Faye (aujourd'nui à la retraite), ancien chef de la Section des projets spéciaux J.C. Hole, chef de la Section des minerais et des analyses pyrognostiques, R.J. Guest, chef de la Section de la chimie des solutions, A. Hitchen, chef de la Section des analyses spéciales, et les personnes suivantes appartenant aux groupes susmentionnés, pour les informations précieuses et les observations qu'elles nous ont communiquées: D.J. Charette (aujourd'hui à la retraite), R.R. Craig, G.A. Hunt, J.L. Dalton, E. Mark, P.E. Moloughney et G. Zechanowitsch. Nous tenons aussi à exprimer notre reconnaissance à W.A. Gow, chef actuel des Laboratoires des sciences minérales et à R.L. Cunningham, ancien chef des même laboratoires, qui nous ont permis de consacrer le temps voulu à la rédaction du présent manuel; à D.M. Varette qui a dactylographié les manuscrits des méthodes; à E. Mark qui a établi la liste des ouvrages de référence sous le nouveau format CANMET; à D. Lister et à J.D. MacLeod qui ont préparé les illustrations définitives; et enfin à L. Rockburn de l'Unité de traitement de textes qui a dactylographié le manuel sous sa forme définitive.

FORMAT DU MANUEL ET PRÉSENTATION DES MÉTHODES

Tout comme la première édition, ce manuel a été organisé de tel sorte que les quatre premières sections portent sur les méthodes instrumentales et les deux dernières sur les méthodes classiques de dosage gravimétrique et volumétrique. Exception faite de la Partie 1, dans laquelle on trouve les méthodes spectrophotométriques d'absorption atomique et photométrique d'émission de flamme, les méthodes sont données d'après leur ordre alphabétique, en fonction des éléments à doser. Cela n'a pas été possible pour la Partie 1 car il aurait fallu introduire de longues et inutiles répétitions dans les modes opératoires de décomposition et de préparation des échantillons.

Les polarographes et les spectrophotomètres d'absorption atomique du commerce étant de sensibilités différentes, les instructions données aux parties I et IV pour la préparation des solutions d'étalonnage sont extrêmement générales et le domaine inférieur donné pour chacune des méthodes n'est qu'approximatif. Avant de mettre en oeuvre ces méthodes, en particulier celles qui font appel à la spectrophotométrie d'absorption atomique et à la photométrie d'émission de flamme, il faut entreprendre certains travaux préliminaires pour

déterminer d'une part les paramètres instrumentaux appropriés et d'autre part une gamme de mesure adaptée à l'élément à doser. Il faut avoir recours autant que possible à des solutions d'étalonnage produisant une réponse linéaire lorsqu'on porte les coefficients d'absorption ou d'émission en fonction de la concentration. Il est possible au besoin de réduire la sensibilité en choisissant une raie d'absorption ou d'émission moins sensible pour l'élément désiré ou encore en faisant tourner le brûleur.

Nous nous sommes dispensés aux parties I, II, V et VI de répéter inutilement les étapes relatives à la décomposition des échantillons et, en particulier, les modes opératoires des séparations, par exemple dans les cas où un ou plusieurs éléments sont dosés dans le filtrat subsistant après la séparation de l'élément désiré, par l'emploi de renvois indiquant où trouver ces modes opératoires.

Les concentrations d'hydroxyde d'ammonium et de tous les acides concentrés d'emploi conseillé dans les méthodes sont données au Tableau 1 de l'Annexe. À moins d'indication contraire, les solutions diluées des réactifs susmentionnés doivent être préparées avec de l'eau distillée ou déminéralisée. À moins d'indication spécifique, toutes les solutions de réactifs solides doivent être préparées avec de l'eau distillée.

Dans les instructions données à la Partie II relatives à la préparation des graphiques d'étalonnage, qui fait appel à des méthodes spectrophotométriques d'absorption de lumière, les conditions spécifées, c'est-à-dire le volume et la dimension des cellules, ont été choisies pour donner une gamme commode de coefficients d'absorption. Dans toutes les méthodes décrites dans cette section, le volume exact conseillé de la solution du réactif chélateur ou chromogène doit être ajouté aux solutions d'étalonnage et de dosage.

Ottawa, Canada
Juin 1980

Elsie M. Donaldson

TABLE DES MATIÈRES

	Page
AVANT-PROPOS	i
PRÉFACE	iii
REMERCIEMENTS	v
PARTIE I - MÉTHODES DE SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ET DE PHOTOMÉTRIE D'ÉMISSION DE FLAMME	
Dosage de l'aluminium, du calcium, du magnésium et du fer dans les roches et minéraux solubles dans les acides, le sable siliceux, le quartzite, le grès, l'argile et le schiste argileux	3
Dosage de l'aluminium, du calcium et du magnésium dans les minerais de fer et les concentrés	7
Dosage de l'aluminium dans les minerais et les produits de traitement, les minéraux sulfurés et réfractaires et dans les roches siliceuses et les minéraux solubles dans l'acide (la méthode de contrôle rapide)	11
Dosage de l'antimoine dans les minerais et les produits de traitement après séparation par récupération avec le fer-lanthane	15
Dosage de l'antimoine dans les minerais et les produits de traitement	17
Dosage du baryum, du calcium et du magnésium dans les minerais et les minéraux du strontium, et dosage du strontium, du calcium et du magnésium dans les minerais du baryum, après séparation par précipitation sous forme de carbonates	20
Dosage du bismuth dans les minerais et produits de traitement après séparation par extraction du diéthyldithiocarbamate	25
Dosage du bismuth dans les minerais et produits de traitement après séparation par récupération avec le fer	27
Dosage du chrome dans les minerais et les produits de traitement, dans les roches et l'argile après séparation par récupération du fer et extraction du tribenzylamine-chloroforme	30
Dosage du cuivre dans les minerais et concentrés de fer	35
Dosage du cuivre, du nickel, du zinc, du cobalt, du cadmium et du fer dans les minéraux sulfurés, les minerais et leurs produits de traitement	37
Dosage de l'or et de l'argent dans les minerais et les concentrés après séparation par une méthode pyro-analytique abrégée à récupération avec le plomb	40
Dosage de l'or, du palladium et du platine dans les minerais et les concentrés après séparation par la méthode pyro-analytique à récupération avec l'étain	45

Table des matières (suite)

	Page
Dosage de l'indium dans les minerais et les produits de traitement	51
Dosage du fer dans les minéraux sulfurés, les minerais et les produits de traitement après séparation sous forme d'oxyde hydraté	54
Dosage du plomb dans les minerais et leurs produits de traitement après séparation par précipitation sous forme d'hydroxyde et de carbonate	56
Dosage du plomb oxydé dans les minerais de sulfure de plomb et les concentrés (méthode de contrôle rapide)	58
Dosage du lithium dans les minerais et leurs produits de traitement, les roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, le quartzite, le grès, le sable siliceux, l'argile et le schiste argileux par la méthode au carbonate de plomb	59
Dosage du manganèse dans les minerais de fer et leurs produits de traitement	62
Dosage du mercure dans les minerais et produits de traitement par la méthode à vapeur froide	64
Dosage du molybdène dans les minerais et les produits de traitement après séparation par extraction avec α-benzoïnoxime ou extraction additionnelle avec le xanthate	70
Dosage du potassium et du sodium dans les roches et les minéraux silicatés solubles dans les acides, l'argile, le schiste argileux, et les minerais de fer, de cuivre, de nickel, de titane, de molybdène, de niobium, de tantale et leurs produits de traitement par la méthode du tampon spectral	75
Dosage du potassium et du sodium dans les roches et les minéraux silicatés (réfractaires et solubles dans les acides), les roches carbonatées, l'argile, le schiste argileux, les roches phosphatées, la disthène et la bauxite par la méthode de J. Lawrence Smith modifiée	81
Dosage du potassium et du sodium dans les minerais et les concentrés de fer	85
Dosage du silicium dans les minerais et les produits de traitement, les minerais sulfurés et les roches et minéraux silicatés, réfractaires et solubles dans les acides (méthode de contrôle rapide)	88
Dosage de l'argent dans les minerais d'argent, de plomb, de zinc et de cuivre et leurs produits de traitement	91
Dosage de l'étain dans les minerais et les produits de traitement après séparation par extraction sous forme d'iodure	93
Dosage du titane dans les minerais et les produits de traitement	98

Table des matières (suite)

	Page
Dosage du vanadium dans les minerais et concentrés de fer	100
Dosage du zinc oxydé dans les minerais et concentrés de sulfure de zinc (méthode de contrôle rapide)	102
PARTIE II - MÉTHODES DE SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION (MOLÉCULAIRE) DE LUMIÈRE	
Dosage de l'aluminium dans les minerais et concentrés de fer par la méthode au violet de pyrocatéchol	107
Dosage de l'antimoine dans les minerais et les produits de traitement par la méthode à l'iodure après séparation par récupération avec le fer-lanthane et extraction du xanthate	113
Dosage de l'arsenic dans les minerais et produits de traitement par la méthode du bleu de molybdène après séparation par récupération avec le fer et extraction du xanthate	121
Dosage de l'arsenic dans les minerais et leurs produits de traitement par la méthode au bleu de molybdène après séparation sous forme de trichlorure d'arsenic par distillation	126
Dosage du bismuth dans les minerais et leurs produits de traitement par la méthode à l'iodure	130
Dosage du bismuth dans les minerais et leurs produits de traitement par la méthode à l'iodure après séparation par extraction au diéthyldithiocarbamate et au xanthate	132
Dosage du chrome dans les minerais de fer et leurs produits de traitement et dans les roches et minéraux silicatés, par la méthode à l's-diphénylcarbazide	138
Dosage du cobalt dans les minerais et les produits de traitement par la méthode au thiocyanate	143
Dosage du cuivre dans les minerais et leurs produits de traitement par la méthode à la cuproïne après extraction à l'alcool n-amylique	146
Dosage du cuivre oxydé dans les minerais et les concentrés contenant de la chalcopyrite, par la méthode de la cuproïne (méthode de contrôle rapide)	149
Dosage du fluorure dans les minerais et les produits de traitement, les roches silicatées réfractaires et solubles dans les acides, les roches carbonatées, l'argile, le schiste et les concentrés d'uranium par la méthode au zirconium-ériochrome-cyanine-R après séparation par distillation sous forme d'acide hexafluosilicique	151
Dosage du fer dans le quartzite, le grès et le sable siliceux par la méthode à la 1,10 phénanthroline	154
Dosage du manganèse dans les minerais et leurs produits de traitement et les roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, par la méthode au permanganate	157
Dosage du mercure dans les minerais contenant de la tétraédrite et leurs produits de traitement par la méthode d'extraction au dithizone-chloroforme	162

Table des matières (suite)

	Page
Dosage du molybdène dans les minerais et leurs produits de traitement par la méthode au thiocyanate	165
Dosage du nickel dans les minerais et leurs produits de traitement, les roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, par la méthode à la diméthylglyoxime	169
Dosage du nickel dans les minerais et leurs produits de traitement et dans les roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, par la méthode d'extraction au chloroforme-diméthylglyoxime	173
Dosage du niobium dans les roches, les minerais et leurs produits de traitement par la méthode au thiocyanate	177
Dosage du phosphore dans les minerais et les concentrés de fer par la méthode au bleu de molybdène	181
Dosage du phosphore dans les minerais et concentrés de fer et les minerais de molybdène et de tungstène et leurs produits de traitement par la méthode d'extraction à l'alcool isoamylique de l'acide phosphovanadomolybdique	184
Dosage du phosphore dans les roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, dans le quartzite, le grès, le sable siliceux, les roches carbonatées, l'argile, le schiste, argileux, la bauxite et les roches phosphatées par la méthode à l'acide phosphovanadomolybdique	189
Dosage du sélénium dans les concentrés de cuivre, de nickel, de molybdène, de plomb et de zinc par la méthode d'extraction à 3,3' diaminobenzidine-toluène après séparation par extraction du xanthate	193
Dosage du silicium dans les minerais de fer par la méthode au bleu de molybdène	198
Dosage du silicium dans la fluorine par la méthode d'extraction à l'alcool n-butylique de l'acide silicomolybdique	202
Dosage du soufre élémentaire dans les minerais et les minéraux par la méthode à l'alcool éthylique après séparation par vaporisation dans une atmosphère exempte d'air	206
Dosage du soufre élémentaire dans les minerais et les produits de traitement par la méthode d'extraction dans le benzène (méthode de contrôle rapide)	209
Dosage du tellure dans les concentrés de cuivre, de nickel, de molybdène, de plomb et de zinc par la méthode d'extraction d'hexabromure-diantipyrylméthane-chloroforme après séparation par récupération avec le fer et extraction du xanthate	211
Dosage du thorium dans les minerais et les produits de traitement par la méthode au thorin après séparation par échange d'ions	216
Dosage de l'étain dans les minerais et les produits de traitement par la méthode à la galléine et extraction par l'alcool après séparation par extraction sous forme d'iodure ...	221
Dosage du titane dans les minerais et leurs produits de traitement par la méthode au peroxyde d'hydrogène	226

Table des matières (suite)

	Page
Dosage du titane dans les minerais de molybdène, de tungstène et de fer dans les roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, par la méthode au diantipyrylméthane	228
Dosage du tungstène dans les minerais et leurs produits de traitement par la méthode du thiocyanate	234
Dosage du tungstène dans les minerais et les produits de traitement par la méthode d'extraction au chloroforme du thiocyanate-diantipyrylméthane	238
Dosage de l'uranium dans les minerais et les produits de traitement par la méthode à l'hydroxyde de sodium-peroxyde d'hydrogène après séparation par extraction sous forme de nitrate	242
Dosage de l'uranium dans les minerais et les produits de traitement par la méthode au thiocyanate	248
Dosage de l'uranium dans les minéraux et les produits de traitement par la méthode au 2 (5 bromo-2-pyridylazo) 5-diéthylaminophénol après séparation par extraction sous forme de nitrate	253
Dosage du vanadium dans les minerais et concentrés de fer, dans les roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, le sable siliceux, les grès, le quartzite, les roches carbonatées, l'argile et le schiste argileux par la méthode à la n-benzoyle-n-phénylhydroxylamine et à l'extraction au chloroforme	257
Dosage du vanadium dans les minerais d'uranium et leurs produits de traitement par la méthode à l'acide phospho-tungstovanadique après séparation par extraction sous forme du cupferrrate	262
PART III - MÉTHODES FLUORIMÉTRIQUES	
Dosage de l'uranium dans les minerais et les produits de traitement	269
PARTIE IV - MÉTHODES POLAROGRAPHIQUES	
Dosage du cadmium dans les minerais sulfurés et leurs produits de traitement	283
Dosage du plomb dans les minerais et leurs produits de traitement par précipitation sous forme d'oxyde hydraté et de carbonate	287
Dosage du tellure dans les minerais sulfurés de cuivre et leurs produits de traitement après séparation par précipitation sous forme d'élément	290
Dosage de l'étain dans les minerais et les produits de traitement après séparation par précipitation sous forme de sulfure et d'oxyde hydraté	293
Dosage du titane dans les minerais et les produits de traitement	297
Dosage du zinc dans les concentré de sulfure de zinc (méthode de contrôle rapide)	301

Table des matières (suite)

Page

PARTIE V - MÉTHODES GRAVIMÉTRIQUES

Dosage de l'aluminium dans les roches et les minéraux silicatés réfractaires et solubles dans les acides, dans les roches carbonatées, dans l'argile et le schiste argileux par précipitation à l'hydroxyde d'ammonium 305

Dosage de l'aluminium dans les minerais de fer, de chrome, de titane, de molybdène, de sulfures et leurs produits de traitement par précipitation à la 8-hydroxyquinoléine 314

Dosage du dioxyde de carbone ou du carbone "carbonaté" dans les minerais et leurs produits de traitement, les roches et les minéraux silicatés et carbonatés, le grès, le sable siliceux, l'argile et le schiste argileux par dégagement avec de l'acide 324

Dosage du carbone total dans les minerais et leurs produits de traitement, les roches et les minéraux silicatés, le grès, le sable siliceux, l'argile et le schiste argileux par la méthode de combustion directe 329

Dosage du chlorure dans les concentrés d'uranium par précipitation par le nitrate d'argent 334

Dosage du cuivre dans les minerais et leurs produits de traitement par électrogravimétrie 337

Dosage du magnésium dans les roches et minéraux silicatés réfractaires et solubles dans les acides, les roches carbonatées, l'argile, le schiste argileux, et les minerais de fer, de chrome, de titane, de molybdène, de sulfure et leurs produits de traitement par précipitation au phosphate d'ammonium dibasique 344

Dosage de l'humidité et de l'eau totale et combinée dans les minerais et leurs produits de traitement, dans les roches et minéraux silicatés, le sable siliceux, le grès, le quartzite, les roches carbonatées, l'argile et le schiste argileux 349

Dosage du nickel dans les minerais et les produits de traitement par précipitation à la diméthylglyoxime 355

Dosage des éléments des terres rares dans les minerais et les concentrés par précipitation à l'hydroxyde d'ammonium ou à l'acide cinnamique après séparation par précipitation sous forme de fluorures et d'oxalates 359

Dosage de la silice dans les minerais de fer de manganèse, de titane, de sulfures et leurs produits de traitement, dans les roches et minéraux silicatés réfractaires et solubles dans les acides, les roches carbonatées, l'argile et le schiste argileux par la méthode classique 365

Dosage de la silice dans le sable siliceux, le grès et le quartzite par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium (méthode de contrôle rapide) 374

Dosage du soufre total dans les minerais et leurs produits de traitement par la méthode au sulfate de baryum 376

Table des matières (suite)

Page

Dosage du soufre élémentaire dans les minerais et les produits de traitement par pesage sous forme de soufre après séparation par extraction au benzène (méthode de contrôle rapide) 385

Dosage du soufre sulfate total dans les minerais et les produits de traitement par la méthode de sulfate de baryum (méthode de contrôle rapide) 387

Dosage du tantale dans les minerais de tantale et de niobium et leurs produits de traitement par précipitation à l'hydroxyde d'ammonium après séparation par extraction sous forme de fluorure 389

Dosage du zirconium dans les minerais et leurs produits de traitement par précipitation avec l'acide mandélique après séparation par précipitation sous forme d'oxyde hydraté 393

PARTIE VI - MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES

Dosage de l'aluminium dans les minerais de fer, de titane, de chrome, d'uranium, d'étain et de manganèse et dans les roches et minéraux silicatés solubles dans les acides par triage au DCTA 399

Dosage de l'antimoine dans les minerais et leurs produits de traitement par titrage au bromate de potassium après séparation sous forme de sulfure et réduction par le sulfite de sodium 408

Dosage de l'arsenic dans les minerais et leurs produits de traitement par titrage au bromate de potassium après distillation sous forme de trichlorure d'arsenic 416

Dosage du calcium dans les roches et minéraux silicatés réfractaires et solubles dans les acides, les roches carbonatées, l'argile, le schiste argileux, les minerais de fer, de chrome, de titane, de molybdène, de sulfures et leurs produits de traitement par la méthode à l'oxalate et titrage par le permanganate de potassium 422

Dosage du calcium et du magnésium dans les roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, les roches carbonatées, les roches phosphatées, l'argile, les scories, la bauxite et les minerais de fer et de zinc par titrage à l'EDTA 431

Dosage du chlorure dans les concentrés d'uranium par titrage potentiométrique au nitrate d'argent 437

Dosage du chrome dans la chromite, et les minerais de chrome et leurs produits de traitement par titrage potentiométrique avec du sulfate ferreux ammoniacal 440

Dosage du cuivre dans les minerais et leurs produits de traitement par iodométrie 446

Dosage du fluorure dans la fluorine, les minerais et leurs produits de traitement, les roches silicatées (solubles dans les acides et réfractaires), les roches carbonatées, l'argile, le schiste argileux et les minéraux fluorés, par titrage ampérométrique avec du nitrate de thorium après distillation sous forme d'acide hexafluosilicique 453

Table des matières (suite)

Page

Dosage du fer total dans les minerais et leurs produits de traitement, les scories, les roches et minéraux silicatés (réfractaires et solubles dans les acides) les roches carbonatées, l'argile et le schiste argileux, par titrage avec le bichromate de potassium après réduction par le chlorure stanneux 465

Dosage du fer total dans les minerais, leurs produits de traitement et les scories par titrage avec le bichromate de potassium après réduction par le sulfure d'hydrogène 477

Dosage du fer total dans les minerais de titane et leurs produits de traitement, les scories, et la chromite par titrage au dichromate de potassium après réduction dans un réducteur d'argent 482

Dosage du fer ferreux dans les roches et minéraux silicatés solubles dans les acides par titrage potentiométrique par le sulfate cérique après décomposition acide dans une atmosphère exempte d'air 488

Dosage du fer ferreux dans les oxydes de fer et les minerais d'oxydes de fer et leurs produits de traitement, solubles dans les acides, par titrage avec du bichromate de potassium après décomposition acide dans une atmosphère exempte d'air 495

Dosage du fer ferreux dans les oxydes de fer et minerais d'oxyde de fer réfractaires par titrage avec le bichromate de potassium après décomposition dans un tube scellé 499

Dosage du fer métallique dans les minerais de fer réduits et les scories par titrage avec du bichromate de potassium, après extraction dans une solution de brome-alcool méthylique 504

Dosage du plomb dans les minerais et leurs produits de traitement par iodométrie, après précipitation sous forme de chromate 508

Dosage du plomb dans les minerais et les produits de traitement par titrage par l'EDTA après séparation par extraction sous forme de diéthyldithiocarbamate 517

Dosage du plomb dans les concentrés de plomb par titrage à l'EDTA après séparation par précipitation sous forme de sulfate 523

Dosage du manganèse dans les minerais de fer et de manganèse et leurs produits de traitement par titrage potentiométrique avec le permanganate de potassium 527

Dosage du molybdène dans les minerais de molybdène et leurs produits de traitement par titrage avec le permanganate de potassium après réduction dans un réducteur de Jones 531

Dosage du phosphore dans les minerais de manganèse, de fer, de molybdène et de tungstène et leurs produits de traitement, dans les roches phosphatées, le calcaire, l'argile, le schiste argileux, dans les minéraux et roches silicatés réfractaires et solubles dans les acides, et dans la bauxite, par alcalimétrie après précipitation sous forme de phosphomolybdate d'ammonium 541

Table des matières (suite)

	Page
Dosage du soufre total dans les minerais et leurs produits de traitement par combustion directe	553
Dosage de l'étain dans les minerais et produits de traitement par iodométrie après réduction par du fer metallique	560
Dosage de l'étain sous forme de stannite ou de kestérite ainsi que de cassitérite dans les minerais par la méthode iodimétrique après décomposition par de l'acide acétique contenant du nitrate de sodium	565
Dosage du titane dans les minerais de titane, leurs produits de traitement et les scories par titrage avec le sulfate ammoniacal ferrique après réduction par l'aluminium métallique	568
Dosage de l'uranium dans les oxydes, les minerais et les produits de traitement par titrage potentiométrique par le dichromate de potassium	574
Dosage de l'uranium dans les minerais et les produits de traitement par titrage par le dichromate de potassium après réduction par le sulfate titaneux	582
Dosage du vanadium dans les minéraux, les minerais et leurs produits de traitement par titrage avec le sulfate ammoniacal ferreux	588
Dosage du zinc dans les minerais et les produits de traitement par titrage par l'EDTA après séparation par extraction sous forme de thiocyanate	595
Dosage du zinc dans les minerais et les produits de traitement par titrage par l'EDTA après séparation par échange d'ions	599
ANNEXE	
Tableau 1 - Acides et alcalis ordinaires - données utiles	605
Tableau 2 - Masses atomiques internationales (1963)	606

PARTIE I

MÉTHODES DE SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ET DE PHOTOMÉTRIE D'ÉMISSION DE FLAMME

DOSAGE DE L'ALUMINIUM, DU CALCIUM, DU MAGNÉSIUM ET DU FER DANS LES ROCHES ET MINÉRAUX SOLUBLES DANS LES ACIDES, LE SABLE SILICEUX, LE QUARTZITE, LE GRÈS, L'ARGILE ET LE SCHISTE ARGILEUX

PRINCIPE

L'aluminium, le calcium et le magnésium, sont dosés par absorption atomique à 309,3, 422,7 et 285,2 nm, respectivement, dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote après l'addition d'une solution à forte teneur en potassium à la solution de l'échantillon et aux solutions d'étalonnage (1,2). Le fer est dosé de la même manière, à 248,3 nm dans une flamme d'air-acétylène faiblement oxydante.

GÉNÉRALITÉS

La prise est attaquée par les acides fluorhydrique, chlorhydrique et perchlorique. La solution est évaporée presqu'à sec; les sels sont dissous dans de l'acide chlorydrique dilué. On dose le calcium, le magnésium et le fer de la solution ainsi obtenue.

INTERFÉRENCES

L'emploi d'une flamme très chaude d'acétylène-protoxyde d'azote, dans le dosage du calcium et du magnésium (3,4) permet d'éviter l'interférence due à l'aluminium. Cette interférence supprime à la fois l'absorption du calcium et du magnésium dans les flammes d'air-acétylène à cause de la formation d'aluminates stables. Le sodium, le potassium et le césium accroissent l'absorption du calcium, du magnésium et de l'aluminium dans la flamme très chaude d'acétylène-protoxyde d'azote, en raison de la suppression de l'ionisation de ces éléments (1,2, 4-6). Si leur concentration est élevée, ils suppriment quelque peu l'absorption du fer dans la flamme d'air-acétylène (7). L'interférence provenant des métaux alcalins, en particulier dans le dosage du calcium, du magnésium et de l'aluminium, est atténuée par l'addition de quantités égales d'une solution à forte teneur en potassium tant à la solution de l'échantillon qu'à celle d'étalonnage (1,2).

L'interférence due à l'acide chlorhydrique qui influe particulièrement sur l'absorption de l'aluminium dans la flamme d'acétylène-protoxyde d'azote (8), est corrigée en maintenant approximativement la même concentration d'acide chlorhydrique (2 % en volume) dans la solution de l'échantillon et celle d'étalonnage. Des quantités modérées d'autres éléments qui peuvent exister dans les roches silicatées et d'autres matières siliceuses n'interfèrent pas dans le dosage du calcium, du magnésium et du fer (1,2). Toutefois, le titane accroît l'absorption de l'aluminium dans la flamme d'acétylène-protoxyde d'azote (9, 10). L'importance de cet effet dépend du rapport oxydant-combustible et de la hauteur du trajet optique au-dessus du brûleur. On peut en principe éliminer l'interférence due au titane en mesurant l'absorbance de la solution d'aluminium à environ 15 mm au-dessus du brûleur, dans une flamme riche en combustible (10).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient à l'analyse d'échantillons de sable siliceux, quartzite et de grès contenant environ 0,02 % ou plus d'aluminium et 0,005 % ou plus de calcium, de magnésium et de fer. Elle convient aussi à l'analyse d'échantillons de roches et de minéraux silicatés, d'argile et de schiste argileux contenant jusqu'à près de 10 % de chaque élément, mais les matières à plus fortes teneurs peuvent aussi être analysées avec une précision acceptable.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'ALUMINIUM à 500 µg/mL. Dissoudre 0,5000 g d'aluminium métallique de grande pureté, faire chauffer à feu doux avec 25 mL d'acide chlorhydrique concentré. Laisser refroidir la solution et diluer à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION ÉTALON DE CALCIUM à 500 µg/mL. Placer 1,2487 g de carbonate de calcium (séché à 125°C, pendant 1-2 heures) dans un bécher de 400 mL, ajouter 200 mL d'eau puis couvrir le bécher et ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, par

petites fractions. Après la décomposition du carbonate, faire bouillir la solution à feu doux pour en chasser le dioxyde de carbone, puis laisser refroidir à la température ambiante; transvaser dans un flacon volumétrique de 1 litre, et diluer au volume avec de l'eau. Préparer une solution à 50 µg/mL en diluant 20 mL de cette solution mère à 200 mL avec de l'eau.

SOLUTION ÉTALON DE MAGNÉSIUM à 500 µg/mL. Dissoudre 0,5000 g de magnésium métallique de grande pureté selon la méthode décrite précédemment pour la préparation de la solution étalon de calcium. Laisser refroidir à la température ambiante puis la transvaser dans un flacon volumétrique à 1 litre et diluer au volume avec de l'eau. Préparer une solution à 20 µg/mL en diluant 10 mL de cette solution mère à 250 mL avec de l'eau.

SOLUTION ÉTALON DE FER à 500 µg/mL. Dissoudre 0,5000 g de fer métallique de grande pureté en le chauffant à feux doux avec 20 mL d'acide chlorhydrique concentré. Refroidir puis diluer à 1 litre avec de l'eau. Préparer comme précédemment une solution à 50 µg/mL.

SOLUTION ÉTALON DE POTASSIUM à 20 000 µg/mL. Dissoudre 19,07 g de chlorure de potassium dans de l'eau et diluer la solution à 500 mL.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 % *V/V*.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL, ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et 5 mL de la solution de potassium à 20 000 µg/mL; ensuite, à l'aide d'une burette, ajouter des fractions appropriées de la solution étalon d'aluminium à 500 µg/mL. Ajouter la même quantité de solution d'acide chlorhydrique concentré et de solution de potassium dans un flacon séparé; cette solution égale l'étalon zéro. Avec de l'eau, diluer chaque solution au volume.

Préparer, de la même façon, une série convenable de solutions étalons de calcium, de magnésium et de fer, en utilisant, respectivement, les solutions étalons diluées à 50, 20 et 50 µg/mL.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, on analyse un blanc de réactif en même temps que des échantillons.

Sable siliceux, quartzite et grès

Dans une capsule de platine de 100 mL, placer de 0,5 à 3 g d'échantillon pulvérisé selon la concentration présumée de l'élément ou des éléments à doser (Remarque 1) et en fonction de la masse de la prise d'essai, ajouter 10 à 20 mL d'acide fluorhydrique concentré. Traiter le mélange par digestion à la température ambiante pendant 30 min environ; ajouter alors 10 mL d'acide chlorhydrique et 10 mL d'acide perchlorique concentrés; faire évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir puis ajouter 10 mL d'eau, et d'acides chlorhydrique et fluorhydrique concentrés. Évaporer de nouveau jusqu'aux fumées. Si nécessaire, répéter le processus depuis l'addition des acides chlorhydrique et perchlorique jusqu'à décomposition complète de l'échantillon. Refroidir puis rincer les rebords de la capsule avec de l'eau; évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique; répéter le rinçage et l'évaporation afin de s'assurer de l'élimination complète de l'acide fluorhydrique. Évaporer alors la solution jusqu'à ce qu'elle ne renferme plus qu'environ 1,5 mL d'acide perchlorique (Remarque 2). Ajouter 10 mL d'eau et 4 mL d'acide chlorhydrique à 50 %; enfin, chauffer à feu doux jusqu'à limpidité (Remarque 3). Refroidir puis transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL, diluer jusqu'au volume avec de l'eau (Remarque 4).

Transvaser des parties aliquotes appropriées (jusqu'à 50 mL) de la solution d'échantillon et 50 mL de blanc (Remarque 5), dans des flacons volumétriques individuels de 100 mL. Ajouter 5 mL de la solution de potassium à 20 000 µg/mL, ainsi qu'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique à 50 % pour assurer la présence de l'équivalent à environ 2 mL d'acide chlorhydrique

concentré et diluer au volume avec de l'eau. Déterminer l'absorbance des solutions d'aluminium, de calcium et de magnésium obtenues à 309,3; 422,7 et 285,2 nm, respectivement, dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote. Mesurer l'absorbance de la solution de fer à 248,3 nm dans une flamme d'air-acétylène légèrement oxydante. Déterminer la concentration de l'élément ou des éléments recherchés dans le blanc et les parties aliquotes de l'échantillon par comparaison avec des solutions étalons de concentration légèrement supérieure et inférieure (Remarque 7). Corriger les concentrations trouvées d'aluminium, de calcium, de magnésium et de fer dans la solution d'échantillon en soustrayant les résultats obtenus avec le blanc de réactif.

Roches et minéraux silicatés, argile et schiste argileux

Traiter 0,5 g d'échantillon pulvérisé selon la méthode décrite précédemment. À deux ou trois reprises, évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique afin de s'assurer de l'élimination complète de l'acide fluorhydrique, puis laisser évaporer la solution jusqu'à ce qu'elle ne renferme plus qu'environ 3 mL d'acide perchlorique. Refroidir, puis ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique à 50 % et chauffer à feu doux jusqu'à limpidité (Remarque 3). Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 500 mL, la diluer jusqu'au volume avec de l'eau (Remarques 4 et 6) et procéder au dosage de l'aluminium, du calcium, du magnésium et du fer, comme précédemment.

REMARQUES

1. Les teneurs en calcium et en magnésium du sable siliceux et du grès sont ordinairement supérieures à celles de l'aluminium et du fer. En outre, l'absorption atomique représente une méthode beaucoup plus sensible pour le dosage du calcium, et surtout le magnésium, que pour celui de l'aluminium et du fer. Par conséquent, si seuls le calcium et le magnésium doivent être dosés dans les matières désignées précédemment, on devrait utiliser un échantillon assez petit - 0,5 à 1 g - afin d'éviter une dilution excessive de la solution qui en résulte.
2. S'il faut doser l'aluminium, la solution d'échantillon ne devrait pas être évaporée à sec, à ce stade de l'analyse, pour éviter la formation de composés anhydres d'aluminium, qui sont pratiquement insolubles dans l'eau ou dans un acide dilué, et qui donnent lieu à de faibles résultats pour l'aluminium (11).
3. Une matière insoluble dans l'acide devrait être éliminée par filtration, calcination à 750°C environ dans un creuset en platine et par fusion avec près de 0,5 g de carbonate de sodium. La masse fondue refroidie devrait être dissoute par la suite dans la solution initiale.
4. Si une matière insoluble dans l'acide n'a pas été traitée selon la méthode décrite à la Remarque 3, la solution d'échantillon peut être utilisée pour le dosage du sodium et du potassium par la méthode du "tampon spectral" (p. 75), il en est de même pour le dosage du lithium par la méthode au carbonate basique de plomb (p. 59), après élimination des acides chlorhydrique et perchlorique en excès, d'une ou de plusieurs parties aliquotes appropriées, par évaporation.
5. Pour effectuer le dosage le plus précis de l'aluminium, du calcium, du magnésium et du fer contenus dans le blanc de réactif, on devrait employer la plus grande partie aliquote possible pour la mesure qui suit.
6. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de titane, tous les composés insolubles de titane qui se sont formés par hydrolyse pendant la dilution de la solution d'échantillon peuvent être éliminés en filtrant une quantité convenable de solution sur un papier filtre sec (Whatman n° 42).
7. On obtiendra généralement des résultats plus précis, en particulier lorsque les éléments recherchés sont en faible quantité, en ajoutant sensiblement la même quantité des principaux éléments de la matrice présents dans la solution échantillon, aux solutions étalons dans le même état ionique.

CALCULS

$\% Al_2O_3 = 1,890 \times \% Al$ $\% MgO = 1,658 \times \% Mg$

$\% CaO = 1,399 \times \% Ca$ $\% Fe_2O_3 = 1,430 \times \% Fe$

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être employée pour doser l'aluminium, le calcium, le magnésium ainsi que le fer dans le verre et l'amiante. On peut aussi s'en servir pour doser le fer, le calcium et le magnésium dans le gypse, le spath fluor, la dolomite, le calcaire et le ciment.

RÉFÉRENCES

1. Langmyhr, F.J. et Paus, P.E. "The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique-Part 1: The analysis of silicate rocks"; Anal Chim Acta 43:397-408; 1968.

2. Slavin, W. "Atomic absorption spectroscopy"; New York, Interscience; 78-79, 87-94, 125-128, 244; 1968.

3. Amos, M.D. et Willis, J.B. "Use of high-temperature pre-mixed flames in atomic absorption spectroscopy"; Spectrochim Acta 22:1325-1343; 1966.

4. Nesbitt, R.W. "The determination of magnesium in silicates by atomic absorption spectroscopy"; Anal Chim Acta 35:413-420; 1966.

5. Manning, D.C. et Capacho-Delgado, L. "Dissociation and ionization effects in atomic absorption spectrochemical analysis"; ibid. 36:312-318; 1966.

6. Paus, P.E. "Interference study of alkali metals on aluminium determinations by atomic absorption spectrophotometry"; ibid. 54:164-165; 1971.

7. Hohn, R. et Umland, F. "Investigations on the matrix effect in the atomic absorption spectroscopy of iron, cobalt and nickel"; Z Anal Chem 258:100-106; 1972.

8. Koenig, P., Schmitz, K.-H. et Thiemann, E. "Determination of aluminium in low and high alloy steels, in ores and slags by atomic absorption"; At Absorpt Newsl 9:103-105; 1970.

9. Ramakrishna, T.V., West, P.W. et Robinson, J.W. "The determination of aluminium and beryllium by atomic absorption spectroscopy"; Anal Chim Acta 39:81-87; 1967.

10. Marks, J.Y. et Welcher, G.G. "Interelement interferences in atomic absorption analyses with the nitrous oxide-acetylene flame"; Anal Chem 42:1033-1040; 1970.

11. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 4:377; 1966.

DOSAGE DE L'ALUMINIUM, DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM DANS LES MINERAIS DE FER ET LES CONCENTRÉS

PRINCIPE

L'aluminium, le calcium et le magnésium sont dosés par absorption atomique à 396,1; 422,7 et 285,2 nm, respectivement, dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote par comparaison avec des solutions d'étalonnage contenant approximativement les mêmes quantités de l'élément de matrice et d'acide que la solution d'échantillon (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est attaqué par les acides chlorhydrique et nitrique et la solution est évaporée à sec. Les substances insolubles dans les acides sont enlevées par filtration et calcinées. La silice est par la suite volatilisée sous forme de tétrafluorure de silicium. Le résidu obtenu est fondu avec le carbonate de sodium et la masse refroidie est dissoute dans le filtrat initial. On dose l'aluminium, le calcium et le magnésium de la solution qui en résulte.

INTERFÉRENCES

L'interférence due à l'acide chlorhydrique et aux grandes quantités de fer, qui influent sur l'absorption de l'aluminium dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote (2), est corrigée en donnant aux solutions employées pour l'étalonnage une composition semblable à celle de l'échantillon. L'emploi d'une flamme très chaude d'acétylène-protoxyde d'azote, dans le dosage du calcium et du magnésium (3,4) permet d'éviter l'interférence due à l'aluminium. Cette interférence supprime l'absorption tant du calcium que du magnésium dans les flammes d'air-acétylène en raison de la formation d'aluminates stables. Des quantités modérées de phosphore ne créent pas d'interférence dans le dosage du calcium et du magnésium dans la flamme d'acétylène-protoxyde d'azote (5).

Des quantités modérées de titane, de phosphore et d'autres éléments qui se retrouvent normalement dans les minerais de fer (p. ex., le chrome, le manganèse et le vanadium) n'entraînent pas d'erreur importante dans le résultat trouvé pour l'aluminium lorsque l'absorbance de la solution d'aluminium est mesurée à près de 15 mm au-dessus du brûleur, dans un flamme riche en combustible (6).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant environ 0,2 à 10 % d'aluminium, 0,02 à 10 % de calcium et 0,02 à 5 % de magnésium.

RÉACTIFS

SOLUTIONS ÉTALONS D'ALUMINIUM, DE CALCIUM ET DE MAGNÉSIUM à 500, 50 et 20 µg/mL, respectivement. Les préparer selon la méthode décrite pour les roches silicatées (p. 3).

SOLUTION A DE MATRICE SYNTHÉTIQUE. Dissoudre 12 g de fer métallique de grande pureté (exempt d'aluminium, de calcium et de magnésium) en chauffant à feu doux avec 60 mL d'acide chlorhydrique concentré. Ajouter goutte à goutte de l'acide nitrique concentré en quantité suffisante pour oxyder la totalité du fer ferreux; évaporer la solution jusqu'à former une pâte. Ajouter 120 mL d'acide chlorhydrique concentré, chauffer à feu doux pour dissoudre la pâte et diluer cette solution à environ 500 mL avec de l'eau. Ajouter 22 g de chlorure de sodium et agiter pour dissoudre. Transvaser la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 2 litres et diluer au volume avec de l'eau (Remarques 1 et 2).

SOLUTION B DE MATRICE SYNTHÉTIQUE. Transvaser 500 mL de la solution A de matrice synthétique dans un flacon volumétrique de 2 litres, ajouter 90 mL d'acide chlorhydrique concentré (Remarque 3) et compléter au volume avec de l'eau.

ACIDE CHLORHYDRIQUE 10 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE 50 % *V/V*.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre approprié de flacons volumétriques de 100 mL, placer 50 mL de la solution A de matrice synthétique; puis à l'aide d'une burette, ajouter des portions variables (y compris une nulle, pour étalon zéro) adéquates de la solution étalon d'aluminium à 500 µg/mL. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

Préparer, de la même façon, une solution étalon zéro, et une série convenable de solutions combinées de calcium et de magnésium, en utilisant les solutions étalons diluées de 50 et 20 µg/mL et 50 mL de solution B de matrice synthétique.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, on analyse avec les échantillons un blanc de réactif préparé en dissolvant 1,2 g de fer métallique de grande pureté, comme expliqué précédemment (Remarque 4).

Placer 2 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 250 mL et ajouter 2 ou 3 mL d'eau. Ajouter 30 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et chauffer à feu doux, sans bouillir, jusqu'à décomposition complète de la matière soluble dans l'acide. Ajouter 4 mL d'acide nitrique concentré; bouillir doucement pendant quelques minutes, enlever le couvercle du bécher, puis évaporer la solution à sec. Mélanger 10 mL d'acide chlorhydrique concentré au résidu, remettre le couvercle et chauffer à feu doux pendant quelques minutes. Ajouter environ 50 mL d'eau et chauffer la solution jusqu'à ébullition. Filtrer la solution obtenue sur un papier filtre (Whatman n° 40) dans un bécher de 250 mL, et transvaser le résidu quantitativement sur le papier filtre. Rincer le bécher 3 fois et le papier et le résidu deux fois avec des portions de 10 mL (Remarque 5), puis rincer à fond à l'eau chaude, jusqu'à disparition de toute trace de chlorure ferrique sur le papier.

Placer le papier et le résidu dans un creuset de platine de 30 mL, faire consummer le papier à faible température, puis calciner à 850°C. Refroidir le creuset et ajouter 1 mL d'acide sulfurique à 50 % et 5 à 10 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pour décomposer le résidu, puis évaporer la solution à sec pour éliminer la silice et l'excès d'acide sulfurique. Ajouter 2 g de carbonate de sodium au résidu, couvrir le creuset et faire fondre complètement le mélange à l'aide d'un chalumeau jusqu'à l'obtention d'une masse claire en fusion. Refroidir et placer le creuset et son couvercle dans le bécher (couvert) contenant le filtrat initial. Après la dissolution complète de la masse fondue, retirer le creuset et son couvercle après les avoir bien lavés avec de l'eau. Filtrer si nécessaire (Remarque 6) la solution obtenue (filtre Whatman n° 42) dans un flacon volumétrique de 200 mL, et diluer jusqu'au volume avec de l'eau.

Pour doser l'aluminium, transvaser dans des flacons volumétriques de 100 mL entre 5 et 50 mL, des solutions de blanc et d'échantillon, selon la teneur en aluminium présumée pour l'échantillon. Si nécessaire, amener à 50 mL exactement avec la solution A de matrice synthétique (Remarque 7) puis compléter au volume avec de l'eau. Mesurer l'absorbance relative des solutions obtenues, à 396,1 nm, dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote. Déterminer la teneur en aluminium des solutions de blanc et d'échantillon par comparaison avec des solutions étalons d'aluminium de concentrations légèrement supérieures et inférieures. Corriger la concentration finale de la solution de prise en retranchant le résultat obtenu avec le blanc de réactif.

Pour doser le calcium et le magnésium, transvaser 25 mL des solutions initiales de blanc et d'échantillon dans des flacons volumétriques de 100 mL; ajouter 4,5 mL d'acide chlorhydrique concentré (Remarque 8), et diluer jusqu'au volume avec de l'eau. Dans des flacons volumétriques de 100 mL, transvaser une ou des parties aliquotes de 2 à 50 mL des deux solutions, selon les teneurs en calcium et en magnésium prévues pour l'échantillon. Si nécessaire, amener à 50 mL exactement avec la solution B de matrice synthétique (Remarque 7), puis compléter au volume avec de l'eau et mélanger. Mesurer l'absorbance en calcium et en magnésium des solutions obtenues à 422,7 et 285,2 nm, respectivement, dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote. Déterminer comme précédemment les teneurs en calcium et en magnésium des parties aliquotes des solutions de blanc

et d'échantillon, par comparaison avec les absorbances des solutions étalons de concentrations légèrement supérieures et inférieures. Corriger les concentrations finales de calcium et de magnésium dans la solution de prise en retranchant celles du blanc de réactif.

REMARQUES

1. La teneur en fer des solutions de matrice synthétique (A et B) se rapporte à des minerais contenant 60 % de fer. Toutefois, les solutions d'étalonnage préparées à partir de fractions de 50 mL de ces solutions peuvent servir pour l'analyse d'échantillons contenant entre 50 et 70 % de fer sans entraîner d'erreur appréciable dans les résultats pour l'aluminium, le calcium ou le magnésium.
2. La quantité de chlorure de sodium entrant dans la préparation de la solution de matrice synthétique compense, dans les solutions d'étalonnage obtenues, la quantité d'ions de sodium libérés dans la solution d'échantillon par le carbonate de sodium utilisé pour fondre le résidu insoluble dans l'acide.
3. La concentration d'acide chlorhydrique des solutions de matrice synthétique (A et B) demeure approximativement à 6 % en volume, de sorte que la concentration finale d'acide dans les solutions d'étalonnage obtenues sera d'environ 3 % en volume après dilution des volumes de 50 mL à 100 mL avec de l'eau.
4. Le fer métallique de grande pureté utilisé pour le blanc de réactif devrait être le même que celui qui entre initialement dans la préparation de la solution de matrice synthétique.
5. Seules les quantités approximatives indiquées pour l'acide chlorhydrique à 10 % devraient être employées pour le lavage. Il en résultera que la concentration d'acide chlorhydrique dans la solution d'échantillon obtenue atteindra environ 6 % en volume (Remarque 3) après dissolution de la masse en fusion contenant du carbonate de sodium préparée par la suite, et dilution de la solution à 200 mL avec de l'eau. Deux grammes de carbonate de sodium réagissent avec environ 3,2 mL d'acide chlorhydrique concentré.
6. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de titane, la solution peut être trouble en raison de la présence de composés insolubles de titane formés par hydrolyse.
7. En diluant de très faibles parties aliquotes de solution d'échantillon et de blanc à 50 mL avec la solution de matrice synthétique, les teneurs en fer et en acide des solutions obtenues seront à peu près égales à celles des solutions d'étalonnage préparées en utilisant des volumes de 50 mL de la solution de matrice synthétique (Remarques 3 et 5). Par conséquent, les solutions étalons peuvent être employées pour l'analyse ultérieure, indépendamment du volume de la partie aliquote utilisé.
8. On ajoute la quantité recommandée d'acide chlorhydrique de sorte que la concentration finale de l'acide dans la solution soit d'environ 6 % en volume après dilution au volume avec de l'eau.

CALCULS

$\% Al_2O_3 = 1{,}890 \times \% Al$

$\% CaO = 1{,}399 \times \% Ca$

$\% MgO = 1{,}658 \times \% Mg$

RÉFÉRENCES

1. Organisation internationale de normalisation. Comité technique 102. Sous-comité 2; "Determination of aluminum, calcium and magnesium in iron ores by atomic absorption"; Document ISO/TC 102/SC 2 (USA-9) N 218E; 1970.

2. Koenig, P., Schmitz, K.-H. et Thiemann, E. "Determination of aluminum in low and high alloy steels, in ores and slags by atomic absorption"; At Absorpt Newsl 9:103-105; 1970.

3. Amos, M.D. et Willis, J.B. "Use of high-temperature pre-mixed flames in atomic absorption spectroscopy"; Spectrochim Acta 22:1325-1343; 1966.

4. Nesbitt, R.W. "The determination of magnesium in silicates by atomic absorption spectroscopy"; Anal Chim Acta 35:413-420; 1966.

5. Manning, D.C. et Capacho-Delgado, L. "Dissociation and ionization effects in atomic absorption spectrochemical analysis"; ibid. 36:312-318; 1966.

6. Marks, J.Y. et Welcher, G.G. "Interelement interferences in atomic absorption analyses with the nitrous oxyde-acetylene flame"; Anal Chem 42:1033-1040; 1970.

DOSAGE DE L'ALUMINIUM DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT, LES MINÉRAUX SULFURÉS ET RÉFRACTAIRES ET DANS LES ROCHES SILICEUSES ET LES MINÉRAUX SOLUBLES DANS L'ACIDE (MÉTHODE DE CONTRÔLE RAPIDE)

PRINCIPE

L'aluminium est dosé dans une solution diluée d'acide chlorhydrique de la solution échantillon soit par la méthode photométrique d'émission de flamme à 396,5 nm, soit par la méthode spectrophotométrique d'absorption atomique à 309,3 nm dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote (1,2).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est attaqué par fusion avec du peroxyde de sodium et la masse refroidie est dissoute dans une solution d'acide chlorhydrique. On dose l'aluminium de la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

L'interférence de l'ionisation due au sodium qui augmente l'absorption de l'aluminium et probablement l'émission due à la diminution de l'ionisation est compensée en ajoutant approximativement la même quantité de sodium que celle qui est présente dans la solution de peroxyde de sodium utilisé pour la fusion de l'échantillon aux solutions d'étalonnage (1,2). L'interférence due à l'acide chlorhydrique qui influence aussi l'absorption de l'aluminium et probablement l'émission dans la flamme d'acétylène-protoxyde d'azote est corrigée en maintenant approximativement la même concentration d'acide chlorhydrique - 5 % au volume - dans les solutions d'échantillon et d'étallonnage. Lors du dosage de l'aluminium par la méthode photométrique d'émission de flamme et par la méthode spectrophotométrique d'absorption atomique l'interférence due à plusieurs éléments est diminuée par la présence d'une grande quantité d'un élément facilement ionisable tel que le sodium.

Lors de l'émission de flamme, les éléments suivants dans les rapports d'aluminium indiqués n'entraînent pas d'erreur dans le dosage de l'aluminium si une grande quantité de sodium est présente et si l'émission de fond est corrigée en utilisant les "épaulements" convenables des deux côtés de la longueur d'onde optimale pour l'aluminium: fer (100:1), titane (40:1), silicium (50:1), magnésium (6:1), calcium (15:1), manganèse (30:1), potassium (10:1) et le cuivre (20:1). L'interférence du calcium dans les rapports plus élevés est due à l'interférence de ligne avec la ligne d'émission de l'aluminium; ceci tend à obscurcir l'onde optimale de l'aluminium. Lors de l'absoption, des quantités modérés de fer, de titane, de calcium et de magnésium n'interfèrent pas si de grandes quantités de sodium sont présentes. Toutefois, il y a interférence due au silicium (10:1) et au manganèse (30:1). Par conséquent, si ces éléments sont présents en grande quantité dans la solution échantillon, on recommande pour le dosage de l'aluminium d'utiliser la méthode photométrique d'émission de flamme. De même, si le calcium est présent en grande quantité, on recommande d'utiliser la méthode spectrophométrique d'absorption atomique. Lors du dosage de l'aluminium suivant l'une ou l'autre des deux méthodes on peut corriger l'interférence due aux éléments énumérés ci-dessus qui sont présents en grande quantité, tout particulièrement lorsque les niveaux d'aluminium sont bas, en ajoutant approximativement les mêmes quantités que celles qui sont présentes dans la solution d'échantillon aux solutions d'étallonnage (1,2)

Lors de l'absorption, il n'y aura pas d'interférence du fer, du titane, du calcium et du magnésium s'il y a une grande quantité de sodium présent. Il y aura toutefois interférence du silicium (10:1) et du manganèse (30:1). En conséquence, s'il y a une grande quantité de ces éléments présents dans la solution échantillon, on recommande d'utiliser la photométrie d'émission de flamme pour le dosage de l'aluminium. De même, si le calcium est présent en grande quantité, on

recommande la méthode spectrophotométrique d'absorption atomique. Lors du dosage de l'aluminium suivant l'une des deux méthodes, on peut compenser l'interférence due aux grandes quantités des éléments énumérées ci-dessus surtout lorsque la teneur en aluminium est faible, en ajoutant des quantités équivalentes de ces éléments contenus dans la solution étalon à la solution d'étalonnage (1,2).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode peut s'appliquer à des échantillons contenant de 0,01 à 20 % d'aluminium.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'ALUMINIUM à 1 000 µg/mL. Dissoudre 1,0000 g d'aluminium métallique de grande pureté en le chauffant doucement avec 20 mL d'acide chlorhydrique concentré. Laisser refroidir la solution et la diluer à 1 L avec de l'eau. Mettre la solution dans une bouteille en plastique. Préparer une solution à 10 µg/mL en diluant 5 mL de cette solution à 500 mL avec de l'eau. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION DE SODIUM à 30 000 µg/mL. Dissoudre 76 g de chlorure de sodium dans de l'eau et diluer la solution à 1 L. Placer la solution dans une bouteille en plastique.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre approprié de flacons volumétriques de 100 mL, mettre 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et 20 mL de solution de sodium à 30 000 µg/mL (Remarque 1). À l'aide d'une burette, ajouter des quantités successives appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) de la solution d'aluminium étalon à 1 000 µg/mL ou de la solution étalon diluée à 10 µg/mL (Remarque 2). Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, on analyse un blanc en même temps que les échantillons.

Selon la teneur en aluminium prévue, placer 0,5 à 1 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en zirconium de 30 mL. Ajouter environ 4 g de peroxyde de sodium d'une portion pesée de 5 g, bien mélanger et couvrir le mélange avec le reste de peroxyde de sodium. Couvrir le creuset et chauffer le mélange dans un four à moufle à 600-640°C pendant environ 30 min. Laisser refroidir le mélange pendant environ 5 min, puis placer le creuset et le couvercle dans un bécher en Téflon de 400 mL contenant 100 mL d'eau. Lorsque la réaction qui s'ensuit est achevée, ajouter 36 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés avec de l'eau. Placer la solution dans un flacon volumétrique de 500 mL et la diluer au volume avec de l'eau (Remarques 3 et 4).

Si la solution échantillon contient 5 µg/mL d'aluminium ou moins, mesurer l'émission des solutions de blanc et d'échantillon à 396,5 nm dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote à cône rouge de 3 mm (Remarques 5 et 6). Corriger les résultats obtenus en soustrayant ce que l'on a obtenu pour l'émission de fond en utilisant les "épaulements" convenables, 396,1 et 396,8 nm, des deux côtés de la longueur d'onde optimale. Déterminer les teneurs en aluminium des solutions de blanc et d'échantillon par comparaison avec les solutions étalons d'aluminium de concentrations légèrement supérieure et inférieure (Remarque 7), et contenant à peu près la même quantité de sodium. Corriger les résultats obtenus pour la solution d'échantillon en soustrayant la valeur que l'on a obtenu pour la solution de blanc.

Si la solution d'échantillon contient plus de 5 µg/mL d'aluminium (Remarque 8), mesurer l'absorbance des solutions de blanc et d'échantillon à 309,3 nm dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote à cône rouge de 3 mm (Remarque 6). Déterminer la teneur en aluminium des solutions comme décrit ci-dessus (Remarque 7) et corriger le résultat obtenu pour la solution d'échantillon en soustrayant la valeur obtenue pour la solution de blanc.

REMARQUES

1. Étant donné que la quantité d'ion de sodium ajoutée à la solution échantillon par le processus de fusion augmente le résultat pour la teneur en aluminium, il faut ajouter aux

solutions d'étalonnage la même quantité à peu près de sodium que celle qui se trouve dans la solution d'échantillon. Après la fusion de l'échantillon avec 5 g de peroxyde de sodium et la dilution de la solution résultante à 500 mL, la concentration approximative de sodium est de 6 000 µg/mL.

2. La teneur en aluminium des solutions d'étalonnage dépend de la teneur en aluminium prévue de l'échantillon et, par conséquent, de la méthode choisie pour déterminer celle-ci, la photométrie de flamme ou la spectrophotométrie d'absorption atomique. La première méthode se prête bien à des teneurs variant entre 0,1 et 5 µg/mL d'aluminium tandis qu'il est recommandé d'appliquer la seconde pour des teneurs variant entre 5 et 200 µg/mL (1).
3. La concentration d'acide chlorhydrique de la solution résultante est d'environ 5 % en volume. Il faut à peu près 11 mL d'acide chlorhydrique concentré pour neutraliser la solution alcaline obtenue après fusion de l'échantillon avec 5 g de peroxyde de sodium.
4. La solution d'échantillon peut servir à la détermination du silicium par spectrophotométrie d'absorption atomique (p.88).
5. Si le rapport calcium/aluminium est supérieur à 15:1, il est recommandé d'appliquer la méthode spectrophotométrique d'absorption atomique pour doser l'aluminium (1,2).
6. Si l'on utilise une flamme plus oxydante, on peut faire face à des problèmes de brûleur en raison de la déposition de sels. Les problèmes causés par la carbonisation sont fréquents lorsque l'on utilise une flamme plus lumineuse (1).
7. On obtiendra des résultats généralement plus précis, en particulier pour des teneurs faibles en aluminium, si l'on ajoute aux solutions d'étalonnage les mêmes quantités des principaux éléments matriciels présents et se trouvant dans le même état ionique dans la solution d'échantillon (1,2).
8. Si l'échantillon contient une grande quantité de silicium ou de manganèse et si la teneur en aluminium est raisonnablement faible, il est recommandé d'utiliser la photométrie de flamme pour le dosage de l'aluminium. Dans ce cas, placer une partie aliquote appropriée de la solution d'échantillon dans un flacon volumétrique de 100 mL et ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour obtenir une teneur finale de 5 mL. Ajouter une quantité suffisante de la solution de sodium à 30 000 µg/mL pour que la concentration finale de sodium soit d'environ 6 000 µg/mL, puis procéder au dosage de l'aluminium par la méthode de photométrie de flamme. Le volume de la solution de sodium à 30 000 µg/mL à ajouter peut se déterminer de la façon suivante:

µg/mL de sodium apportés par la partie aliquote de la solution d'échantillon prise (Na_S)

$$= \frac{6\,000 \times V_S}{100}$$

ou:

V_S = volume (mL) de la solution d'échantillon prise.

Le volume (mL) de la solution de sodium à 30 000 µg/mL est alors

$$= \frac{100 \times [6\,000 - Na_S]}{30\,000}$$

Si la teneur en aluminium de la solution d'échantillon est élevée, on peut éviter l'interférence due au silicium ou au manganèse en ajoutant à peu près les mêmes quantités de ces éléments aux solutions d'étalonnage et en dosant l'aluminium par spectrophotométrie d'absorption atomique (1,2).

CALCUL

$\% Al_2O_3 = 1{,}890 \times \% Al$

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être utilisée pour doser l'aluminium dans les scories contenant du fer et du titane (1).

RÉFÉRENCES

1. Guest, R.J. et MacPherson, D.R. "The use of flame procedures in metallurgical analysis - Part II: Determination of aluminum in sulphide and silicate minerals and in ores and slags"; Anal Chim Acta 78:299-306; 1975.

2. Hunt, G.A., Guest, R.J., Ingles, J.C., Hitchen, A. et Barkley, D.J. "A manual of analytical methods used by the Canadian mining industry" (Part 2); Extraction Metallurgy Division Report EMI 74-14; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1-4; 1974.

3. Koenig, P., Schmitz, K.-H. et Thiemann, E. "Determination of aluminum in low and high alloy steels, in ores and slags by atomic absorption"; At Absorpt Newsl 9:103-105; 1970.

DOSAGE DE L'ANTIMOINE DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT APRÈS SÉPARATION PAR RÉCUPÉRATION AVEC LE FER-LANTHANE

PRINCIPE

L'antimoine est séparé des éléments de matrice par co-précipitation à l'aide de l'oxyde ferrique et de l'oxyde de lanthane hydratés à partir d'un milieu ammoniacal (pH de l'ordre 10), puis dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique à 217,6 nm dans une flamme oxydante d'air acétylène (1).

GÉNÉRALITÉS

Après avoir décomposé l'échantillon par des acides ou par la fusion avec du peroxyde de sodium comme décrit dans la méthode spectrophotométrique (p.113) où l'antimoine est séparé par récupération avec fer-lanthane et par extraction sous forme de xanthate, l'antimoine (III) est finalement co-précipité comme décrit ci-dessus et le précipité est dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. La solution résultante sert au dosage de l'antimoine.

INTERFÉRENCES

Des quantités supérieures aux valeurs recommandées de tous les éléments (aluminium, zirconium, étain, vanadium et chrome) qui interfèrent dans la co-précipitation de l'antimoine (III) avec les oxydes ferrique et de lanthane hydratés comme décrit dans la méthode mentionnée ci-dessus interfèrent aussi dans la présente méthode. On évite l'interférence possible du fer, du lanthane, et de l'acide chlorhydrique en ajoutant les mêmes quantités que celles qui sont présentes dans la solution d'échantillon aux solutions d'étalonnage. Il peut y avoir jusqu'à au moins 500 µg/mL de cuivre, d'étain, d'aluminium, de nickel, de molybdène, de manganèse et de zinc, 1 000 µg/mL de plomb et de sodium, 1 500 µg/mL de fer et 200 µg/mL d'arsenic séparément dans la solution finale sans que cela n'entraîne d'erreur dans le dosage de l'antimoine. Une valeur supérieure à environ 1 000 µg/mL de plomb produit un résultat légèrement élevé et peut entraîner la précipitation du chlorure de plomb dans la solution (1).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode peut s'appliquer à des échantillons contenant de 0,01 à 4 % environ d'antimoine.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'ANTIMOINE à 100 µg/mL. Préparer la solution comme décrit dans la méthode spectrophotométrique (p.114), où l'antimoine est séparé par récupération avec fer-lanthane et par extraction sous forme de xanthate, utilisée pour le dosage de l'antimoine.

SOLUTION DE SULFATE DE FER (III) à 10 mg de fer/mL. Préparer la solution comme décrit dans la méthode ci-dessus pour l'antimoine.

SOLUTION DE CHLORURE DE LANTHANE à 10 mg de lanthane/mL. Préparer la solution comme décrit ci-dessus pour l'antimoine.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE à 5 % *m/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 10 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 25 % *V/V*.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre approprié de flacons volumétriques de 100 mL, ajouter 2 mL de solution d'acide tartrique à 5 %, 15 mL d'acide chlorhydrique concentré et 5 mL de chacune des solutions de sulfate de fer (III) et de chlorure de lanthane. À l'aide d'une burette, ajouter des quantités croissantes (y compris une nulle, pour étalon zéro), de la solution étalon d'antimoine à 100 µg/mL (Remarque 1). Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Après avoir séparé au moins 50 µg d'antimoine par co-précipitation simple avec des oxydes ferrique et de lanthane hydratés (Remarque 2),

comme décrit dans la méthode spectrophotométrique (p.115), où l'antimoine est séparé par récupération avec fer-lanthane et par extraction sous forme de xanthate, utilisée pour le dosage de l'antimoine. Rincer le bécher deux fois et laver le papier et le précipité trois fois avec de l'hydroxyde d'ammonium à 10 %. Jeter le filtrat et les solutions de lavage et placer un flacon volumétrique de 100 mL contenant 2 mL de solution d'acide tartrique à 5 % sous l'entonnoir. Rincer les parois du bécher avec 45 mL d'acide chlorhydrique à 25 % et ajouter la solution résultante dans l'entonnoir contenant le papier et le précipité. Rincer le bécher deux fois avec des portions d'environ 5 mL d'eau et ajouter les solutions de lavage dans l'entonnoir. Laver le papier trois fois avec des portions d'environ 5 mL d'acide chlorhydrique à 25 % contenues dans un flacon laveur en plastique, puis le laver deux fois avec de l'eau. Jeter le papier et diluer la solution au volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance de la solution résultante à 217,6 nm dans une flamme oxydante d'air-acétylène (Remarque 3). Déterminer la teneur en antimoine de la solution par comparaison avec les solutions étalons d'antimoine de concentrations légèrement supérieure et inférieure.

REMARQUES

1. Une teneur en antimoine comprise entre 0,5 et 20 µg/mL est généralement d'un bon ordre de grandeur (1).
2. On ne recommande pas d'utiliser des échantillons contenant plus de 100 mg environ de plomb car le chlorure de plomb résultant n'est pas complètement soluble dans l'acide chlorhydrique à 15 %.
3. On recommande généralement une expansion d'échelle de 2 à 5 fois pour le dosage d'environ 5 µg/mL ou moins d'antimoine.

AUTRE APPLICATIONS

La méthode peut servir au dosage de l'antimoine dans les alliages à base de cuivre et de plomb (1).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Determination of antimony in concentrates, ores and non-ferrous materials by atomic-absorption spectrophotometry after iron-lanthanum collection, or by the iodide method after further xanthate extraction"; Talanta 26:999-1010; 1979.

DOSAGE DE L'ANTIMOINE DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT

PRINCIPE

On dose l'antimoine dans une solution diluée d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique-acide tartrique de l'échantillon, par absorption atomique à 231,2 nm dans une flamme oxydante d'air-acétylène.

GÉNÉRALITÉS

Les échantillons qui contiennent une petite quantité de silice sont agglomérés par frittage avec du peroxyde de sodium et le mélange est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique-acide tartrique diluée. Les échantillons qui renferment une quantité importante de silice sont décomposés à l'aide des acides nitrique, sulfurique et fluorhydrique et la solution est évaporée jusqu'à un faible volume pour éliminer les acides en excès et diluée avec une solution d'acide tartrique. On dose l'antimoine à partir des solutions résultantes.

INTERFÉRENCES

L'interférence due au sodium est éliminée en ajoutant à peu près la même quantité présente dans le peroxyde de sodium de la fusion de l'échantillon, aux solutions d'étalonnage. De même, l'interférence due aux acides chlorhydrique, sulfurique et tartrique est éliminée en maintenant à peu près la même concentration de ces acides dans l'échantillon et les solutions d'étalonnage. Les interférences dues aux grandes quantités d'ions métalliques peuvent être supprimées en ajoutant à peu près les mêmes quantités qui sont présentes dans la solution d'échantillon, aux solutions d'étalonnage (1).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode peut servir à l'analyse des échantillons qui contiennent de 0,5 à 10 % environ d'antimoine.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'ANTIMOINE à 200 µg/mL. Dissoudre 0,5338 g de tartrate pur d'antimoine et de potassium ($KSbO.C_4H_4O_6$)- séché à 105°C pendant 1 heure (Remarque 1) dans de l'eau, ajouter 1 g d'acide tartrique et diluer la solution à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE à 1 % *m/V*.

SOLUTION DE SODIUM à 15 000 µg/mL. Dissoudre 38 g de chlorure de sodium et 5 g d'acide tartrique dans de l'eau, ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE-ACIDE TARTRIQUE à 1 % *V/V* et 0,5 % *m/V*, respectivement.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL ajouter à l'aide d'une burette des quantités variables appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) de la solution étalon d'antimoine à 200 µg/mL (Remarque 2). Selon le choix de la méthode de dosage de l'antimoine, A ou B, ajouter 20 mL de l'une ou l'autre des solutions de sodium à 15 000 µg/mL (Remarque 3) ou d'acide sulfurique à 1 %-acide tartrique à 0,5 % (Remarque 4), dans chaque flacon. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

MODES OPÉRATOIRES

A - En présence d'une petite quantité de silice

Selon la teneur prévue en antimoine, placer 0,5 à 1 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en zirconium de 30 mL. Ajouter environ 4 g de peroxyde de sodium pris dans une partie pesée de 5 g, bien mélanger et couvrir le mélange avec le peroxyde de sodium qui reste. Couvrir le creuset et chauffer le mélange dans un four à moufle, à 375-425°C pendant environ 45 min.

Laisser le produit de fusion se refroidir pendant environ 5 min, puis placer le creuset et le couvercle dans un bécher couvert de 250 mL contenant 50 mL d'eau. Lorsque la réaction qui s'est produite a cessé, ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique concentré puis enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés avec de l'eau. Ajouter 1 g d'acide tartrique et mélanger la solution jusqu'à dissolution. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 200 mL et la diluer au volume avec de l'eau.

Placer une partie aliquote appropriée, jusqu'à 20 mL de la solution résultante, dans un flacon volumétrique de 100 mL, et, si nécessaire, la diluer à 20 mL avec une solution de sodium à 15 000 µg/mL. Diluer la solution au volume avec de l'eau et bien mélanger. Mesurer l'absorbance de la solution à 231,2 nm dans une flamme oxydante d'air-acétylène. Déterminer la teneur en antimoine de la partie aliquote par comparaison avec les solutions étalons d'antimoine de concentrations légèrement supérieure et inférieure (Remarque 5) contenant à peu près les mêmes quantités de sodium et d'acide tartrique.

B - En présence d'une grande quantité de silice

Placer 0,5 à 1 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher en Téflon de 250 mL, couvrir le bécher et ajouter 15 mL d'acide nitrique concentré, 5 mL d'acide sulfurique à 50 % et 10 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer la solution jusqu'à ce que le dégagement d'oxydes d'azote cesse, puis enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer avec soin la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Laisser refroidir la solution, rincer à nouveau les parois du bécher et faire évaporer la solution à environ 2 mL. Ajouter 50 mL de solution d'acide tartrique à 1 %, chauffer doucement pour dissoudre les sels solubles, puis, si nécessaire, filtrer la solution (papier Whatman n° 40) dans un flacon volumétrique de 200 mL. Laver deux fois le bécher avec des portions de 25 mL de solution tiède d'acide tartrique à 1 %, puis bien laver avec de l'eau tiède, le papier et le résidu. Jeter le papier et le résidu (Remarque 6) et diluer le filtrat au volume avec de l'eau (Remarque 7).

Placer une partie aliquote appropriée (jusqu'à 20 mL) de la solution résultante dans un flacon volumétrique de 100 mL et, si nécessaire, la diluer à 20 mL avec une solution d'acide sulfurique à 1 %-acide tartrique à 0,5 %. Diluer la solution au volume avec de l'eau et doser l'antimoine de la partie aliquote comme décrit ci-dessus, mais par comparaison avec les solutions d'étalonnage contenant environ les mêmes quantités d'acides sulfurique et tartrique (Remarque 5).

REMARQUES

1. Si l'on ne dispose pas de tartrate pur d'antimoine et de potassium, dissoudre 0,2000 d'antimoine métallique pur en le chauffant dans un bécher couvert avec 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et 3 mL d'acide nitrique concentré. Laisser refroidir la solution, ajouter 1 g d'acide tartrique et diluer la solution à 1 L avec de l'eau.
2. Une teneur comprise entre 2 et 40 µg/mL d'antimoine est d'un bon ordre de grandeur.
3. Pour éliminer l'interférence causée par les différences de concentration d'acide et de sel, ajouter aux solutions d'étalonnage les mêmes quantités environ de sodium et d'acides tartrique et chlorhydrique qui sont présentes dans la solution d'échantillon (après décomposition et dilution appropriées comme décrit dans la méthode A (1). Après fusion de l'échantillon avec 5 g de peroxyde de sodium et dissolution de la solution résultante à 200 mL, la concentration de sodium est d'environ 15 000 µg/mL. La concentration d'acide chlorhydrique de la solution est d'environ 2 % par volume. Il faut à peu près 11 mL d'acide chlorhydrique concentré pour neutraliser la solution alcaline obtenue après fusion avec 5 g de peroxyde de sodium.
4. Si l'on applique la méthode B, la solution d'étalonnage doit contenir à peu près les mêmes quantités d'acides tartrique et sulfurique que celles contenues dans la solution d'échantillon résultante.
5. On obtiendra généralement des résultats plus précis si l'on ajoute à peu près les mêmes

quantités des principaux éléments de matrice présents dans la solution d'échantillon, aux solutions d'étalonnage dans le même état ionique (1).

6. Si l'on suppose que le résidu contient de l'antimoine, procéder comme suit:

   Transférer le résidu quantitativement sur le papier filtre, puis placer le papier dans un creuset en platine de 30 mL. Brûler le papier à basse température et calciner le résidu à environ 600°C. Faire fondre le résidu avec 0,5 g de carbonate de potassium, laisser le produit de fusion se refroidir, puis placer le creuset dans un bécher de 250 mL contenant environ 50 mL d'eau et 0,5 mL d'acide sulfurique à 50 %. Lorsque le produit de fusion est dissous, enlever le creuset, bien le laver avec de l'eau et faire évaporer la solution à environ 25 mL. Ajouter la solution résultante au filtrat initial, puis procéder comme décrit plus haut (Remarque 7).

7. Si le produit insoluble dans les acides est traité de la façon présentée dans la Remarque 6, la concentration de potassium dans la solution résultante est d'environ 1 400 µg/mL. Il faut ajouter aux solutions d'étalonnage environ la même quantité que celle que contient un volume de 20 mL de cette solution. On peut pour cela ajouter 3,2 g de sulfate de potassium à 1 L de la solution d'acide sulfurique à 1 %-acide tartrique à 0,5 %.

RÉFÉRENCE

1. Mostyn, R.A. et Cunningham, A.F. "Determination of antimony by atomic absorption spectrometry"; Anal Chem 39:433-435; 1967.

DOSAGE DU BARYUM, DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM DANS LES MINERAIS ET LES MINÉRAUX DU STRONTIUM, ET DOSAGE DU STRONTIUM, DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM DANS LES MINERAIS DU BARYUM, APRÈS SÉPARATION PAR PRÉCIPITATION SOUS FORME DE CARBONATES

PRINCIPE

Cette méthode repose sur la conversion en carbonates des sulfates insolubles de baryum et de strontium, et sur la transformation subséquente des carbonates insolubles en chlorures solubles (1). On dose le baryum par photométrie de flamme en utilisant la méthode d'ajouts dosés à 553,6 nm, dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote, après adjonction d'une solution à forte teneur en potassium, tant à la solution d'échantillon qu'aux solutions d'étalonnage (2). Le strontium, ainsi que le calcium et le magnésium, qui sont aussi transformés en carbonates puis en chlorures, sont dosés de la même façon par absorption atomique à 460,7, 422,7 et 285,2 nm, respectivement, dans la même flamme (2,3).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est fondu en présence de carbonate de sodium, pour transformer en carbonates les sulfates de baryum et de strontium, ainsi que le calcium et le magnésium. La masse fondue est traitée par digestion dans de l'eau et, par filtration, on sépare les carbonates insolubles des sulfates et des divers autres éléments (phosphore, aluminium, métaux alcalins et une certaine quantité de silice). Après dissolution du précipité, la silice résiduelle est éliminée de la solution par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium. Le fer, s'il atteint de grandes quantités, est enlevé par séparation sur cathode de mercure. En dernier lieu, on dose le calcium, le magnésium, le baryum ou le strontium dans la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

De faibles quantités de baryum, de calcium et de magnésium accroissent l'absorption du strontium dans la flamme d'air-acétylène à faible température, en raison d'une diminution de l'ionisation du strontium. De grandes quantités de baryum et de magnésium suppriment l'absorption du strontium, probablement en raison de la formation, dans la flamme, de composés réfractaires qui enlèvent des atomes de cet élément (4,5). Le calcium augmente fortement l'émission et l'absorption du baryum dans une flamme d'air-acétylène, en raison des bandes très intenses de CaOH qui forment des pics à la raie de résonance du baryum (2,6,7). On diminue les effects de ces interférences en utilisant une flamme très chaude d'acétylène-protoxyde d'azote.

D'autres interférences mutuelles peuvent se produire; en particulier l'effet de grandes quantités de baryum ou de strontium sur l'absorption du calcium et du magnésium et celui de grandes quantités de strontium sur l'émission du baryum. On parvient à les minimiser par l'emploi de la méthode d'ajouts dosés pour le dosage du magnésium et des éléments alcalino-terreux (2,6,8,9).

L'élimination du fer par séparation sur cathode de mercure permet d'éviter l'interférence due aux grandes quantités de cet élément, qui influent sur l'absorption du strontium dans la flamme d'acétylène-protoxyde d'azote. L'évaporation à sec de l'électrolyte élimine l'interférence causée par l'acide perchlorique qui modifie également l'absorption du strontium dans la flamme d'acétylène-protoxyde d'azote. L'addition de quantités identiques d'une solution à forte teneur en potassium tant à la solution d'échantillon qu'aux solutions d'étalonnage accroît l'absorption du calcium, du magnésium et du strontium, et aussi l'émission du baryum, par suite de la diminution subséquente de l'ionisation de ces éléments dans la flamme très chaude d'acétylène-protoxyde d'azote (2-5,8,9).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode convient à des échantillons contenant de 0,02 à 10 % environ de baryum et de strontium, de 0,01 à 4 % de calcium et de 0,005 à

2 % de magnésium. Elle permet également d'analyser avec une précision acceptable des matières qui renferment de plus grandes concentrations de ces éléments.

APPAREILLAGE

CATHODE DE MERCURE.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE BARYUM à 500 µg/mL. Placer 0,7184 g de carbonate de baryum pur (séché à 125°C pendant 1 à 2 heures) dans un bécher de 400 mL; ajouter environ 200 mL d'eau, puis couvrir le bécher et ajouter 4 mL d'acide chlorhydrique concentré par petites portions. Après la décomposition complète du carbonate, faire bouillir la solution à feu doux pour en chasser le dioxyde de carbone; refroidir à la température ambiante puis transvaser dans un flacon volumétrique de 1 litre et compléter au volume avec de l'eau. Préparer une solution à 100 µg/mL en amenant 50 mL de cette solution mère à 250 mL avec de l'eau.

SOLUTION ÉTALON DE STRONTIUM à 500 µg/mL. Traiter 0,8424 g de carbonate de strontium pur (séché à 125°C pendant 1 à 2 heures) selon la méthode décrite au paragraphe précédent pour la préparation de la solution étalon de baryum. Transvaser la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 1 litre et diluer au volume avec de l'eau. Préparer comme précédemment une solution à 100 µg/mL.

SOLUTIONS ÉTALON DE CALCIUM ET DE MAGNÉSIUM à 50 et 20 µg/mL, respectivement. Préparer ces solutions selon la méthode pour les roches silicatées (p. 3)

SOLUTION DE POTASSIUM à 20 000 µg/mL. Préparer cette solution selon la méthode décrite pour les roches silicatées (p. 4).

SOLUTION DE CHLORURE DE BARYUM à 10 % *m/V*. Dissoudre 10 g de chlorure de baryum dihydrate ($BaCl_2.2H_2O$) dans de l'eau et diluer à 100 mL.

SOLUTION DE CARBONATE DE SODIUM à 1 % *m/V*.

SOLUTION CHLORHYDRIQUE à 30 % *V/V*.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Selon les concentrations présumées de baryum, de calcium, de magnésium ou de strontium dans la solution d'échantillon (préparée comme décrit ci-dessous), transvaser dans deux flacons volumétriques de 100 mL, des volumes de solution d'échantillon égaux aux quantités choisies pour le dosage de l'élément recherché. À l'aide d'une burette, ajouter à chaque flacon des portions appropriées de la solution étalon diluée contenant l'élément recherché (Remarque 1) ainsi que 5 mL de la solution de potassium à 20 000 µg/mL; amener au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, on analyse un blanc de réactif en même temps que les échantillons, seulement si le calcium et le magnésium doivent être dosés (Remarque 2).

Placer 0,5 g d'échantillon pulvérisé (Remarques 3 et 4) dans un creuset en platine de 30 mL; ajouter 5 g de carbonate de sodium et mélanger avec soin. Couvrir le creuset, et faire fondre le mélange au-dessus d'un chalumeau pendant 30 minutes environ (Remarque 5). Enlever le couvercle, remuer le creuset de façon à étaler la masse fondue sous forme d'une couche mince sur les parois intérieures, puis refroidir le creuset et son contenu. Placer le creuset et son couvercle dans un bécher de 400 mL en Téflon, et ajouter près de 200 mL d'eau. Chauffer à feu doux pour désagréger la masse fondue; enlever le creuset et son couvercle après les avoir bien lavés à l'eau chaude. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) et laver le papier et le précipité au moins 12 fois avec une solution chaude de carbonate de sodium à 1 % afin d'assurer l'élimination complète des ions sulfate (Remarque 6). Jeter le filtrat et les solutions de lavage.

À l'aide d'un jet d'eau chaude, transvaser la masse du précipité dans le bécher en Téflon et placer le bécher sous l'entonnoir; couvrir avec un verre de montre. Dissoudre la petite quantité de précipité demeurant sur le papier filtre en employant de l'acide chlorhydrique chaud, à 30 %,

bien laver le papier avec de l'eau chaude, recueillir la solution obtenue dans le bécher contenant le précipité. Si nécessaire, ajouter de l'acide chlorhydrique concentré en quantité suffisante pour dissoudre le précipité puis enlever le couvercle; ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique et 10 mL d'acide perchlorique concentrés et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, rincer avec de l'eau les parois du bécher et amener de nouveau aux fumées. Répéter les étapes de lavage et d'évaporation afin d'assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique, puis évaporer la solution jusqu'à ce qu'elle ne renferme plus qu'environ 5 mL d'acide perchlorique. Refroidir, ajouter environ 50 mL d'eau et chauffer à feu doux jusqu'à limpidité (Remarque 7).

Refroidir puis transvaser la solution dans une cuve à cathode de mercure, diluer à environ 250 mL avec de l'eau et électrolyser la solution pendant 30 min en utilisant un courant d'environ 10 ampères. Filtrer la solution électrolytique (papier filtre Whatman n° 541) dans un bécher de 400 mL en pyrex; évaporer à siccité complète puis ajouter près de 50 mL d'eau et 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Refroidir puis transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL, diluer au volume avec de l'eau.

Dans divers flacons volumétriques de 100 mL, transvaser des parties aliquotes (jusqu'à 50 mL) de la solution d'échantillon, selon la concentration présumée de l'élément ou des éléments à doser, et un volume de 50 mL de blanc (Remarque 8). Ajouter 5 mL de la solution de potassium à 20 000 µg/mL, diluer au volume avec de l'eau. Mesurer l'absorbance des solutions de strontium (pour les solutions provenant de minerais et de minéraux du baryum), de calcium et de magnésium à 460,7, 422,7 et 285,2 nm, respectivement, dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote (Remarque 9) et déterminer la concentration de l'élément ou des éléments recherchés dans les parties aliquotes de solution d'échantillon par la méthode d'ajouts dosés (Remarque 1). Mesurer l'émission du baryum (pour les solutions provenant de minerais et de minéraux du strontium à 553,6 nm, dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote (Remarque 10) et déterminer la teneur en baryum de la partie aliquote de la même façon. Corriger les teneurs finales en calcium et en magnésium de la solution d'échantillon en retranchant les concentrations obtenues pour le blanc.

REMARQUES

1. Dans la méthode d'ajouts dosés, on ajoute à une des parties aliquotes de la solution d'échantillon une quantité connue d'élément recherché qui devrait être du même ordre de grandeur que la quantité d'élément que renferme déjà la partie aliquote. Cette méthode de détermination de l'élément inconnu dans la solution d'échantillon n'est valable que si la relation entre l'absorbance (ou l'émission) et la concentration est linéaire. Aussi, est-il essentiel de préparer et de doser une seconde solution d'étalonnage, contenant une quantité différente de la solution étalon diluée de l'élément recherché. Cette façon de procéder permet une double analyse et confirme le caractère linéaire de la relation ci-dessus. Dans l'analyse subséquente, la quantité ou la concentration "C" de l'élément recherché dans la partie aliquote ou dans la solution diluée prise pour analyse, peut être calculée d'après l'équation suivante:

$$\frac{C}{C + a} = \frac{A_1}{A_2} \quad \text{ou} \quad C = \frac{A_1 \times a}{A_2 - A_1}$$

où:

a = la quantité connue (mg ou µg) de l'élément ajouté à la partie aliquote de la solution d'échantillon, ou la concentration résultante (µg/mL), de l'élément ajouté dans la solution diluée.

A_1 = l'absorbance (ou l'émission) de la solution d'échantillon diluée contenant "C" unités de l'élément inconnu recherché.

A_2 = l'absorbance (ou l'émission) de la solution d'échantillon diluée contenant "C + a" unités de l'élément recherché.

2. L'eau et les réactifs employés dans cette méthode ne contiennent normalement ni baryum ni strontium.
3. Si l'échantillon contient des substances organiques, il devrait être calciné à 800-900°C pendant 30 min environ, avant d'être fondu avec du carbonate de sodium (1).
4. En l'absence de sulfates, la strontianite ($SrCO_3$), relativement pure, la withérite ($BaCO_3$) et la baryto-calcite ($BaCO_3.CaCO_3$) peuvent être décomposées par attaque à l'acide chlorhydrique; opération suivie d'une évaporation de la solution à sec, afin d'éliminer l'excès d'acide et de déshydrater la silice présente (1). Si la nature de l'échantillon s'y prête, le calcium, le magnésium et soit le baryum ou le strontium peuvent être dosés par la méthode d'ajouts dosés comme le décrit la méthode subséquente, après dissolution du résidu dans de l'eau chaude contenant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, et filtration de la solution obtenue pour éliminer la silice. Si l'on doit doser le calcium dans des échantillons de baryto-calcite, il sera nécessaire de diluer de nouveau la solution d'échantillon initiale.
5. On devrait commencer la fusion avec une flamme basse qu'on augmentera progressivement jusqu'à la pleine capacité du brûleur. Cette précaution permet d'éviter les pertes par débordement.
6. L'élimination de l'ion sulfate est complète lorsque l'addition d'une solution de chlorure de baryum à 10 % aux solutions de lavage, après acidification de ces dernières par l'acide chlorhydrique, ne donne plus de précipité blanc de sulfate de baryum.
7. Si l'échantillon ne contient que de petites quantités de fer, comme l'indiquent le volume et la couleur du précipité initial, l'étape suivante, la séparation du fer par électrolyse sur cathode de mercure, n'est pas nécessaire. Dans ce cas, transvaser la solution dans un bécher en pyrex de 250 mL, évaporer à siccité complète, puis procéder tel qu'indiqué précédemment.
8. Pour une détermination plus précise des teneurs en calcium et en magnésium du blanc de réactif, on devrait employer la plus grande partie aliquote possible pour le dosage subséquent (Remarque 9).
9. La méthode d'ajouts dosés ne peut servir pour le dosage du calcium et du magnésium dans le blanc de réactif. Les concentrations de ces éléments peuvent être obtenues, par la méthode habituelle, en comparant les absorbances trouvées aux valeurs obtenues parallèlement pour un blanc d'étalonnage et des solutions étalon appropriées de calcium et de magnésium, de concentrations légèrement supérieures, contenant une quantité identique de la solution de potassium à 20 000 µg/mL.
10. Le baryum peut être dosé par absorption atomique, si on le désire, mais la méthode d'émission de flamme est plus sensible (2,8).

CALCULS

% BaO = 1,116 x % Ba
% CaO = 1,399 x % Ca
% MgO = 1,658 x % Mg
% SrO = 1,183 x % Sr

% $BaSO_4$ = 1,699 x % Ba
% $CaSO_4$ = 3,397 x % Ca
% $MgSO_4$ = 4,950 x % Mg
% $SrSO_4$ = 2,096 x % Sr

% $BaCO_3$ = 1,437 x % Ba
% $CaCO_3$ = 2,497 x % Ca
% $MgCO_3$ = 3,468 x % Mg
% $SrCO_3$ = 1,685 x % Sr

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être employée pour le dosage du baryum et du strontium dans les minéraux et les roches silicatés.

RÉFÉRENCES

1. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:139-140; 1962.

2. Koirtyohann, S.R. et Pickett, E.E. "Nitrous oxide-acetylene flame in emission analysis-II: Lithium and the alkaline earths"; Spectrochim Acta 23B:673-685; 1968.

3. Manning, D.C. et Capacho-Delgado, L. "Dissociation and ionization effects in atomic absorption spectrochemical analysis"; Anal Chim Acta 36:312-318; 1966.

4. Slavin, W. "Atomic absorption spectroscopy"; New York, Interscience; 164-171; 1968.

5. Intonti, R. et Stacchini, A. "Atomic absorption determination of strontium"; Spectrochim Acta 23B:437-442; 1968.

6. Capacho-Delgado, L. et Sprague, S. "Calcium interference in atomic absorption analysis for barium"; At Absorpt Newsl 4:363-364; 1965.

7. Koirtyohann, S.R. et Pickett, E.E. "Spectral interferences in atomic absorption spectrometry"; Anal Chem 38:585-587; 1966.

8. Kerber, J.D. et Barnett, W.B. "Computer analysis of the determination of barium by atomic absorption and flame emission spectroscopy"; At Absorpt Newsl 8:113-116; 1969.

9. Amos, M.D. et Willis, J.B. "Use of high-temperature pre-mixed flames in atomic absorption spectroscopy"; Spectrochim Acta 22:1325-1343; 1966.

DOSAGE DU BISMUTH DANS LES MINERAIS ET PRODUITS DE TRAITEMENT APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION DU DIÉTHYLDITHIOCARBAMATE

PRINCIPE

Cette méthode implique la séparation du bismuth d'avec les éléments de matrice par extraction de son complexe au diéthyldithiocarbamate à un pH de 11,5-12,0 à partir d'un milieu d'hydroxyde de sodium contenant de l'acide citrique, de l'acide tartrique, de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et du cyanure de potassium comme agents de complexation (1,2). On dose finalement le bismuth par absorption atomique à 223,1 nm dans une flamme oxydante d'air-acéthylène.

GÉNÉRALITÉS

Après la séparation du bismuth d'avec les éléments de la matrice par extraction sous forme de complexe de diéthyldithiocarbamate comme décrit dans la méthode spectrophotométrique au diéthyldithiocarbamate-xanthate-iodurée (p.129), l'extrait au chloroforme est traité aux acides nitrique et perchlorique, la solution est évaporée à sec et les sels sont dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. On dose le bismuth de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

La procédure d'extraction sépare le bismuth de tous les éléments à l'exception du plomb et du thallium (III) (2). On extrait jusqu'à environ 17 mg de plomb au niveau de 300 mg, mais on peut avoir des concentrations allant jusqu'à 2 000 µg/mL sans qu'il y ait interférence dans la détermination suivante du bismuth. Il n'y a aucune interférence du thallium. On évite l'interférence possible due à l'acide chlorhydrique en ajoutant la même quantité que celle que contient la solution échantillon aux solution d'étalonnage (1).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons contenant de 0,0002 à 0,5 % environ de bismuth, mais les produits présentant de plus fortes concentrations donnent des résultats d'assez bonne qualité.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE BISMUTH à 1 000 µg/mL. Dissoudre 0,5000 g de bismuth métallique pur dans 20 mL d'acide nitrique concentré, laisser refroidir la solution et la diluer à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution à 100 µg/mL en diluant 25 mL de cette solution mère à 250 mL avec de l'eau. Préparer une solution diluée fraîche selon les besoins.

ACIDE NITRIQUE à 50 % *v/v*.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL, placer 20 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis à l'aide d'une burette ajouter des fractions appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) de la solution étalon diluée de bismuth à 100 µg/mL (Remarque 1). Diluer chaque solution au volume avec de l'eau (Remarque 2).

MODE OPÉRATOIRE

Après avoir séparé jusqu'à 1 mg de bismuth (Remarques 3 et 4) par extraction de son complexe au diéthyldithiocarbamate comme décrit dans la méthode spectrophotométrique au diéthyldithiocarbamate-xanthate-iodurée pour bismuth (p.130), ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50 % aux extraits combinés que contient le bécher de 150 mL. Chauffer le mélange au bain-marie pour éliminer le chloroforme, couvrir le bécher et ajouter 10 mL d'acide perchlorique concentré. Faire évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique et poursuivre cette opération pendant environ 15 min de façon à s'assurer de la destruction complète des matière organiques. Enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution à sec. Ajouter suffisamment

d'acide chlorhydrique concentré pour que la concentration de la solution finale soit d'environ 20 % en volume et chauffer doucement pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de taille appropriée (10-100 mL) et la diluer au volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance de la solution résultante à 223,1 nm dans une flamme oxydante d'air-acétylène (Remarque 5). Déterminer la teneur en bismuth de la solution par comparaison avec les solutions étalon de bismuth de concentrations légèrement supérieure et inférieure.

REMARQUES

1. Une concentration de 0,5 à 10 µg/mL de bismuth convient généralement bien (1).
2. Il faut préparer chaque semaine des solutions d'étalonnage fraîches car elles deviennent instables au bout d'un certain temps.
3. Il n'est pas nécessaire d'ajouter une solution de plomb ou de préparer un blanc de réactif dans cette méthode.
4. On peut doser les échantillons qui contiennent plus de 0,5 % de bismuth en prenant un petit échantillon (0,05 à 1 g) ou une partie aliquote convenable de la solution obtenue après l'addition du chlorure de sodium et la dissolution des sels en chauffant.
5. Il est préférable de se servir d'une expansion d'échelle de 2 à 5 fois pour le dosage de 1 µg/mL ou moins de bismuth.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut servir au dosage du bismuth dans les alliages à base de plomb, d'étain et de cuivre (1).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Determination of bismuth in ores, concentrates and non-ferrous alloys by atomic absorption spectrophotometry after separation by diethyldithiocarbamate extraction or iron collection"; Talanta 26:1119-1123; 1979.
2. Idem. "Spectrophotometric determination of bismuth in concentrates and non-ferrous alloys by the iodide method after separations by diethyldithiocarbamate and xanthate extraction"; ibid. 25:131-136; 1978.

DOSAGE DU BISMUTH DANS LES MINERAIS ET PRODUITS DE TRAITEMENT APRÈS SÉPARATION PAR RÉCUPÉRATION AVEC LE FER

PRINCIPE

Le bismuth est séparé des éléments de matrice par co-précipitation avec de l'oxyde ferrique hydraté et on le dose par absorption atomique à 223,1 nm dans une flamme oxydante air-acétylène (1).

GÉNÉRALITÉS

Après décomposition de l'échantillon par fusion avec du peroxyde de sodium ou par traitement aux acides comme décrit dans la méthode spectrophotométrique au diéthyldithiocarbamate-xanthate-iodurée pour le bismuth (p.131), le bismuth est finalement co-précipité avec l'oxyde ferrique hydraté à partir d'un milieu ammoniacal de pH 9 environ, et le précipité est dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. On dose le bismuth de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

La méthode de co-précipitation sépare le bismuth de grandes quantités de cuivre, de zinc, de nickel, de molybdène et de sodium ainsi que de platine, de palladium, d'or, de calcium, de magnésium, de cobalt, et de cadmium. Une teneur pouvant atteindre 50 mg (ou 500 µg/mL dans la solution finale) de manganèse (II), d'antimoine (V), de zirconium, d'aluminium et d'étain (IV), qui forment aussi des oxydes hydratés n'interfère pas dans la co-précipitation ou le dosage subséquent du bismuth. La présence de quantités plus importantes d'étain et d'antimoine donne des résultats faibles pour le bismuth en raison de la dissolution lente et incomplète du précipité. La présence d'une plus grande quantité d'aluminium donne une solution qui filtre très lentement. La présence de plus de 500 µg/mL d'aluminium entraîne des résultats légèrement fort pour le bismuth (1).

Le plomb est retenu dans le précipité sous forme de sulfate de plomb et de chlorure de plomb qui sont par la suite dissous au cours de la dissolution du précipité avec de l'acide chlorhydrique. Le plomb n'interfère pas si la valeur ne dépasse pas 2 000 µg/mL dans la solution finale mais une plus grande quantité peut entraîner la précipitation du chlorure de plomb. Des quantités pouvant atteindre au moins 500 µg/mL de nickel, de cuivre (II), de sodium et de zinc, 300 µg/mL de molybdène (VI) et d'arsenic (V) et 50 µg/mL d'indium et de thallium (III) peuvent se trouver présents séparément dans la solution finale sans qu'il y ait interférence dans le dosage du bismuth. On évite l'interférence possible du fer et de l'acide chlorhydrique en ajoutant les mêmes quantités présentes dans la solution d'échantillon, aux solutions d'étalonnage (1).

Remarque: Lorsque les échantillons renferment de grandes quantités de plomb, d'aluminium, d'antimoine ou d'étain, il est recommandé d'appliquer la méthode d'absorption atomique et à extraction de diéthyldithiocarbamate pour le bismuth (p. 25).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode peut s'appliquer à des échantillons contenant de 0,001 à 0,5 % environ de bismuth, mais les matières qui en contiennent des valeurs plus élevées peuvent aussi être dosées de façon suffisamment précise.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE BISMUTH à 100 µg/mL. Préparer la solution comme décrit dans la méthode d'absorption atomique et à extraction de diéthyldithiocarbamate pour le bismuth (p. 25).

SOLUTION DE SULFATE DE FER (III) à 10 mg de fer/mL. Dissoudre 25 g de sulfate ferrique monohydraté dans environ 400 mL d'eau chaude contenant 5 mL d'acide sulfurique concentré, puis laisser refroidir la solution et la diluer à 500 mL avec de l'eau.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 20 % *v/v*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 10 % *v/v*.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL, placer 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et 10 mL de solution de sulfate de fer (III); puis, à l'aide d'une burette, ajouter des fractions appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) de la solution étalon de bismuth à 100 µg/mL (Remarque 1). Diluer chaque solution au volume avec de l'eau (Remarque 2).

MODE OPÉRATOIRE

Après la décomposition (Remarques 3-6) d'un échantillon contenant jusqu'à 1 mg de bismuth par fusion avec du peroxyde de sodium ou par traitement aux acides, comme décrit dans la méthode spectrophotométrique au diéthyldithiocarbamate-xanthate-iodurée pour le bismuth (p. 133 et Remarque 2, p.134), et l'évaporation finale de la solution aux fumées d'anhydride sulfurique, laisser refroidir la solution et ajouter environ 100 mL d'eau. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et, si nécessaire, une quantité suffisante de sulfate de fer (III) de façon à ce qu'il y ait au moins 100 mg de fer. Couvrir le bécher et chauffer pour dissoudre les sels solubles. Ajouter suffisamment d'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter le fer sous forme d'oxyde hydraté, puis ajouter 5 mL en excès et faire bouillir la solution pour coaguler le précipité. Laisser reposer, puis filtrer (papier Whatman n° 40) la solution chaude et laver deux fois le bécher, le papier et le précipité trois fois avec de l'hydroxyde d'ammonium à 10 %. Jeter le filtrat et les solutions de lavage et placer un flacon volumétrique de 100 mL sous l'entonnoir. Rincer les parois du bécher avec 40 mL d'acide chlorhydrique à 20 % et ajouter la solution résultante dans l'entonnoir contenant le papier et le précipité. Laver deux fois le bécher avec de l'acide chlorhydrique à 20 % d'un flacon-laveur en plastique et verser les solutions de lavage dans l'entonnoir. Rincer trois fois le papier avec la solution acide. Jeter le papier et diluer la solution au volume avec de l'acide chlorhydrique à 20 %.

Mesurer l'absorbance de la solution résultante à 223,1 nm dans une flamme oxydante d'air-acétylène (Remarque 7). Déterminer la teneur en bismuth de la solution par comparaison avec les solutions étalon de bismuth de concentrations légèrement supérieure et inférieure contenant environ 100 mL de fer (III).

REMARQUES

1. Une valeur comprise entre 0,5 et 10 µg/mL de bismuth convient généralement bien (1).
2. Il faut préparer des solutions d'étalonnage fraîches chaque semaine car elles deviennent instables au bout d'un certain temps.
3. Cette méthode n'est pas recommandée dans le cas d'échantillons contenant plus de 50 mg d'aluminium, d'antimoine ou d'étain ou plus de 200 mg de plomb.
4. Il n'est pas nécessaire d'ajouter de solution de plomb ou de préparer un blanc de réactif dans le cas de cette méthode.
5. On peut prendre des échantillons contenant plus de 1 mg de bismuth si la solution finale est diluée à un volume approprié avec de l'acide chlorhydrique à 20 % et si les solutions d'étalonnage contiennent à peu près la même concentration de fer (III).
6. On peut prendre jusqu'à 1 g d'échantillon si la teneur en fer ne dépasse pas environ 20 % et en l'absence de grandes quantités d'autres éléments qui forment des oxydes hydratés insolubles (Remarque 3). Il convient d'utiliser 4 g environ de peroxyde de sodium pour la décomposition de 1 g d'échantillon.
7. Il est recommandé d'opérer sur une expansion d'échelle de 2 à 5 fois environ pour le dosage de 1 µg/mL de bismuth ou moins.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être utilisée pour le dosage du bismuth dans les alliages à base de cuivre (1).

RÉFÉRENCE

1. Donaldson, E.M. "Determination of bismuth in ores, concentrates and non-ferrous alloys by atomic-absorption spectrophotometry after separation by diethyldithiocarbamate extraction or iron collection"; Talanta 26:1119-1123; 1979.

DOSAGE DU CHROME DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT, DANS LES ROCHES ET L'ARGILE APRÈS SÉPARATION PAR RÉCUPÉRATION DU FER ET EXTRACTION DU TRIBENZYLAMINE-CHLOROFORME

PRINCIPE

Cette méthode implique la séparation du chrome d'avec les sels de sodium produits au cours de la fusion de l'échantillon avec du peroxyde de sodium, par co-précipitation avec de l'oxyde ferrique hydraté et la séparation du fer par extraction du chrome (VI) dans du chloroforme contenant de la tribenzylamine. On dose finalement le chrome par absorption atomique à 357,9 nm dans un milieu d'acide perchlorique dilué dans une flamme réductrique d'air-acétylène (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par fusion avec du peroxyde de sodium et le produit de fusion est dissous dans de l'acide sulfurique dilué. On enlève la silice en la volatilisant sous forme de tétrachlorure de silicium, tandis que l'étain, l'antimoine et l'arsenic sont volatilisés sous forme de bromures. La solution est évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique et le chrome est séparé des sels de sodium par co-précipitation du chrome (III) (produit par réduction avec le peroxyde d'hydrogène formé au cours de la dissolution, par l'acide, du produit de fusion) avec l'acide ferrique hydraté dans un milieu ammoniacal de pH 9 environ. Le précipité est dissous dans de l'acide sulfurique à 0,7 M et le chrome est oxydé en chrome (VI) par le sulfate d'ammonium cérique puis séparé du fer et des autres éléments co-précipités par extraction dans du chloroforme contenant de la tribenzylamine, à partir d'un milieu d'acide sulfurique 0,7 M. Le chrome est réextrait dans de l'hydroxyde d'ammonium dilué contenant du peroxyde d'hydrogène et la solution est acidifiée avec de l'acide perchlorique. On dose finalement le chrome de la solution résultante contenant du chrome (III).

INTERFÉRENCES

La méthode d'extraction de tribenzylamine-chloroforme (1) entraîne la séparation du chrome d'avec le fer et d'un grand nombre des autres éléments qui interfèrent dans son dosage dans une flamme d'air-acétylène (2-5). Dans les conditions appliquées pour l'extraction du chrome (VI), on n'extrait que le molybdène (VI), en quantités de l'ordre du microgramme (1), et éventuellement l'uranium (VI), le platine (IV), le rhénium (VII), le niobium (V), le tantale et le mercure (II) (6,7). La co-précipitation permet de séparer le chrome des grandes quantités de sulfate de sodium qui sont produites lorsque le produit de fusion au peroxyde de sodium est dissous dans de l'acide sulfurique dilué, et qui empêchent l'extraction de petites quantités de chrome. Elle sépare aussi le chrome d'avec de grandes quantités de cuivre, de nickel et de zinc, du platine, et de la plus grande partie du molybdène, du tungstène, du vanadium et du manganèse, ainsi que du palladium, de l'or, du cobalt et du cadmium. Le niobium et le tantale n'interfèrent pas car ils forment des composés d'hydrolyse insolubles au cours de l'étape initiale de préparation de l'échantillon. Ces composés ainsi que tout le sulfate de plomb présent sont enlevés par filtration au cours de la co-précipitation ou avant l'extraction. On évite l'interférence possible due à l'étain et à l'antimoine qui forment aussi des oxydes hydratés insolubles et qui peuvent former des composés d'hydrolyse insolubles au cours de l'oxydation du chrome avec le sulfate d'ammonium cérique, en les volatilisant sous forme de bromures par l'acide hydrobromique au cours de l'étape de préparation de l'échantillon. L'arsenic, le germanium, le sélénium, le rhénium et le mercure sont aussi enlevés dans ces conditions (1).

S'il est présent en grande quantité, le manganèse entraîne des résultats faibles pour le dosage du chrome car le manganèse (II) qui reste

dans le précipité après la co-précipitation est oxydé en manganèse (IV) par le sulfate d'ammonium cérique. Cette réaction épuise le cérium (IV) et empêche l'oxydation complète du chrome (III) pour lui donner l'état hexavalent nécessaire à l'extraction. Cependant, il peut y avoir jusqu'à 100 mg environ de manganèse dans l'échantillon sans que cela ne cause d'erreur sérieuse dans le dosage. Le précipité brun de dioxyde de manganèse formé au cours de l'étape d'oxydation peut être enlevé par filtration avec l'extraction du chrome (1).

Le molybdène (VI) n'est pas non plus complètement séparé du chrome lors de la co-précipitation. En l'absence de vanadium, il peut y en avoir jusqu'à 100 mg dans l'échantillon sans qu'il interfère au cours de l'extraction et du dosage du chrome dans une flamme d'air-acétylène. Il peut se trouver jusqu'à 20 mg environ de chacun d'entre eux sans que le résultat soit entaché d'erreur. S'il se trouve en quantités importantes, le tungstène entraînera de faibles résultats en raison de la formation de trioxyde de tungstène qui renferme le chrome. En présence de 10 mg ou moins de vanadium, il peut y avoir jusqu'à 10 mg de tungstène sans qu'il y ait interférence si le trioxyde de tungstène qui est formé au cours de l'étape d'oxydation est enlevé par filtration. L'interférence due au vanadium en présence de molybdène et de tungstène est causée par la formation d'hétéropolycomplexes de vanadium-tungstène et vanadium-molybdène. En l'absence de molybdène et de tungstène, il peut y avoir jusqu'à 100 mg au moins de vanadium (V) sans que l'on ait d'interférence au cours de la co-précipitation ou de l'extraction du chrome (1).

Il peut y avoir jusqu'à 10 mg de phosphore (V) qui est co-précipité avec le fer (III), et jusqu'à 50 mg de bismuth et de titane (IV) et 100 mg de zirconium et d'aluminium, qui forment aussi des oxydes hydratés insolubles, sans que cela ne provoque d'interférence au cours de la co-précipitation ou de l'extraction. Le baryum, le strontium et le plomb n'interfèrent pas car ils ne forment pas de chromates insolubles dans les conditions appliquées. L'uranium en quantité modérée peut interférer (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode peut s'appliquer aux échantillons qui contiennent de 0,0002 à 5 % environ de chrome.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE CHROME à 1 000 µg/mL. Dissoudre 1,4147 g de dichromate de potassium pur (séché à 105°C pendant 1 heure) dans de l'eau et diluer la solution à 500 mL. Préparer une solution de 100 µg/mL en diluant 20 mL de cette solution mère à 200 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE FER (III) à 10 mg de fer/mL. Préparer la solution comme indiqué dans la méthode pour le bismuth par absorption atomique après récupération avec le fer (p. 27).

SOLUTION DE TRIBENZYLAMINE à 3 % *m/V* dans du chloroforme.

ACIDE SULFURIQUE 0,7 M. Diluer 80 mL d'acide sulfurique à 50 % à 1 L avec de l'eau.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 5 % et 1 % *V/ V*

ACIDE PERCHLORIQUE à 50 % *V/V*

CHLOROFORME de qualité reagent a.c.s.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de béchers de 100 mL, placer 1 mL d'acide perchlorique à 50 %, 4 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 % et environ 30 mL d'eau; puis à l'aide d'une burette, ajouter des fractions variables appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) de la solution étalon diluée de chrome à 100 µg/mL (Remarque 1). Évaporer chaque solution à environ 10 mL (Remarque 2) pour éliminer la plus grande partie de l'excès de peroxyde d'hydrogène. Transvaser chaque solution dans un flacon volumétrique de 100 mL contenant 9 mL d'acide perchlorique à 50 % et la diluer au volume avec de l'eau (Remarque 3).

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode, on analyse un blanc de réactif auquel on ajoute 100 mg environ de fer (III).

Selon les teneurs prévues en chrome, fer et aluminium, placer 0,4 à 1 g d'échantillon pulvérisé ne contenant pas plus d'environ 150 mg de fer et 100 mg d'aluminium (Remarque 4) dans un creuset en zirconium de 30 mL. Ajouter 4 g de peroxyde de sodium et bien mélanger. Faire fondre avec précaution le mélange au-dessus d'une flamme directe et le conserver à l'état de fusion pendant environ 30 s afin d'assurer sa décomposition complète. Laisser refroidir, puis placer le creuset dans un bécher en Téflon couvert de 400 mL, contenant environ 50 mL d'eau et 25 mL d'acide sulfurique à 50 %. Lorsque le produit de fusion est dissous, enlever le creuset et bien le laver avec de l'eau, puis couvrir le bécher (Remarque 5) et laisser évaporer la solution jusqu'à environ 50 mL. Enlever le couvercle et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et 10 mL d'acide hydrobromique concentré, et faire évaporer la solution jusqu'à ce qu'il ne reste qu'environ 5 mL d'acide sulfurique. Laisser refroidir la solution, ajouter environ 100 mL d'eau et, si nécessaire, ajouter suffisamment de solution de sulfate de fer (III) pour qu'il y ait au moins 100 mg de fer. Couvrir le bécher et chauffer pour dissoudre les sels solubles, puis laisser refroidir la solution à la température ambiante.

Ajouter suffisamment d'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter le fer sous forme d'oxyde hydraté, puis ajouter 5 mL en excès et faire bouillir la solution pour coaguler le précipité. Filtrer la solution (papier Whatman n° 40) et transférer la plupart des matières insolubles (sulfate de plomb ou trioxyde de tungstène) sur le papier filtre avec un jet d'hydroxyde d'ammonium à 5 %. Rincer le bécher deux fois et le papier ainsi que le précipité trois fois avec de l'hydroxyde d'ammonium à 5 %. Jeter le filtrat. Placer le bécher initial sous l'entonnoir et ajouter 25 mL d'acide sulfurique 0,7 M chaud (Remarque 6) sur le papier contenant le précipité. Désagréger avec soin (pour éviter de déchirer le papier) le précipité gélatineux avec une tige de verre pour faciliter sa dissolution. Rincer le papier deux nouvelles fois avec des fractions de 25 mL d'acide sulfurique 0,7 M chaud, puis le rincer encore une autre fois avec 15 mL de la solution acide chaude.

Si l'échantillon contient environ 1 mg ou moins de chrome, laver le papier deux fois avec de l'eau et le jeter. Rincer les parois du bécher avec 10 mL de la solution acide chaude et faire évaporer la solution à environ 50 mL.

Si l'échantillon contient plus de 1 mg de chrome, laver deux fois le papier avec de l'acide sulfurique 0,7 M, puis transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 200 mL en se servant d'acide sulfurique 0,7 M pour rincer le bécher. Diluer la solution au volume avec la même solution acide. Transvaser une partie aliquote appropriée (10-100 mL) de la solution contenant jusqu'à 1 mg environ de chrome dans un bécher de 250 mL. Si nécessaire, ajouter suffisamment d'acide sulfurique 0,7 M pour que l'on ait 100 mL et faire évaporer la solution à environ 50 mL.

Ajouter 300 mg de sulfate d'ammonium cérique (Remarque 7) aux solutions résultantes de blanc et d'échantillon, couvrir les béchers et, afin d'assurer l'oxydation complète du chrome, faire bouillir les solutions jusqu'à ce que les sels commencent à se former ou que les fumées d'anhydride sulfurique commencent à apparaître. Ajouter 50 mL d'eau et chauffer doucement pour dissoudre les sels. Laisser refroidir les solutions et, si nécessaire, filtrer la solution d'échantillon (papier Whatman n° 40) dans un entonnoir à décantation marqué à 100 mL. Bien laver le bécher, le papier et le précipité avec de l'eau et diluer la solution à la marque avec de l'eau. Ajouter 10 mL de solution de tribenzylamine-chloroforme à 3 % à chaque solution, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Attendre quelques minutes que les couches se séparent, puis transvaser la phase chloroforme dans un entonnoir à décantation de 125 mL contenant 10 mL d'alcool méthylique (Remarque 8). Extraire la phase aqueuse trois nouvelles fois (Remarque 9) de la même façon avec des fractions de 5 mL de solution de tribenzylamine-chloroforme. Ajouter 25 mL

d'hydroxyde d'ammonium à 1 % et 4 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 % dans les produits d'extraction combinés, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Après séparation des couches, soutirer et jeter la couche de chloroforme. Ajouter 1 mL d'acide perchlorique à 50 % à la solution aqueuse (Remarque 10), bien mélanger, puis ajouter 5 mL de chloroforme et agiter pendant environ 30 s pour enlever le tribenzylamine résiduel. Après séparation des couches, soutirer et jeter la couche de chloroforme. Rincer la couche aqueuse une nouvelle fois en l'agitant avec 5 mL de chloroforme, puis la transvaser dans un bécher de 100 mL et chauffer doucement au bain-marie pour enlever le chloroforme résiduel. Faire évaporer la solution de blanc à environ 5 mL (Remarque 2) pour éliminer la plus grade partie de l'excès du peroxyde d'hydrogène, puis la transvaser dans un flacon volumétrique de 10 mL et la diluer au volume avec de l'eau. Selon la teneur prévue en chrome, faire évaporer la solution échantillon à 5-10 mL puis, si nécessaire ajouter suffisamment d'acide perchlorique à 50 % pour que l'on ait 1 mL pour chaque portion de 10 mL de la solution finale en excès de 10 mL (Remarque 11). Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (10-200 mL) (Remarque 12) et la diluer au volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance des solutions résultantes à 357,9 nm dans une flamme réductrice d'air-acétylène (Remarque 13). Déterminer les teneurs en chrome, en mg, des solutions par comparaison avec les solutions d'étalonnage de concentrations en chrome légèrement supérieure et inférieure. Corriger le résultat obtenu pour la solution échantillon en soustrayant la valeur obtenue pour la solution de blanc.

REMARQUES

1. Une teneur variant entre 0,5 et 6 µg/mL est généralement d'un bon ordre de grandeur.
2. Le chrome est perdu par volatilisation si la solution est évaporée aux fumées d'acide perchlorique ou à sec.
3. Les solutions d'étalonnage sont stables pendant au moins deux semaines.
4. Il est recommandé de ne pas utiliser d'échantillons contenant plus de fer et d'aluminium car l'étape de filtration de l'oxyde hydraté devient excessivement lente. Il ne devrait pas y avoir plus de 10 mg environ de tungstène.
5. La solution doit être conservée presque complètement couverte au cours de l'évaporation initiale pour éviter toute perte par éclaboussure.
6. Si l'on utilise toute la solution échantillon pour l'extraction du chrome, il ne faut pas employer plus que les volumes recommandés d'acide sulfurique 0,7 M pour dissoudre le précipité et laver le papier car le chrome est finalement extrait à partir de 100 mL de solution d'acide sulfurique 0,7 M.
7. Les composés cériques autres que le sulfate ne sont pas recommandés. Les composés nitratés peuvent entraîner la formation d'acide nitrique qui est partiellement co-extrait dans la solution de tribenzylamine-chloroforme (8).
8. On ajoute de l'alcool méthylique, qui a une constante diélectrique élevée, à l'extrait pour éviter la formation d'agrégats colloïdaux (c'est-à-dire une polymérisation) qui empêche la réextraction complète du chrome dans l'hydroxyde d'ammonium à 1 % (1,9).
9. La quatième extraction n'est pas nécessaire si la seconde est incolore.
10. En présence d'une grande quantité de chrome, la solution deviendra bleue en raison de la formation d'acide perchromique. Cependant, ce composé est instable et la solution deviendra rapidement incolore.
11. Il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'acide perchlorique à 50 % si le volume final de la solution doit être de 10 mL car on ajoute 1 mL pour acidifier la solution ammoniacale diluée utilisée dans la réextraction du chrome (VI). Pour les volumes de solution échantillon finals de 25, 50, 100 ou 200 mL, ajouter respectivement 1,5, 4, 9 ou 19 mL.
12. Le dosage de petites quantités de chrome s'accompagne d'une légère erreur positive (environ 7 % au niveau de 10-20 µg) lorsque

la solution échantillon finale est diluée à 10 mL. Ceci est dû à la présence de perchlorate d'ammonium produit lorsque la solution diluée d'hydroxyde d'ammonium utilisée pour la réextraction du chrome est acidifiée par l'acide perchlorique. Cet effet est annulé par le blanc de réactif, lorsque les solutions de blanc et d'échantillon contiennent des quantités comparables de chrome. Il ne se produit aucune erreur marquante lorsque la solution échantillon finale est diluée à 25 mL ou plus. En conséquence, on atteindra une plus grande précision pour de faibles teneurs en chrome si la solution finale peut-être diluée à 25 mL.

13. On doit utiliser une flamme d'air-acétylène lumineuse, modérément réductrice, pour obtenir la sensibilité la plus élevée dans le dosage du chrome. La hauteur à laquelle le faisceau provenant de la lampe à cathode creuse passe à travers la flamme est aussi très important (10). Il convient donc, après avoir réglé tous les autres paramètres instrumentaux, d'ajuster le débit d'acétylène et la hauteur du brûleur pour obtenir l'absorbance maximale lors de l'aspiration dans la flamme d'une solution contenant du chrome. On recommande d'opérer sur une expansion d'échelle de deux à cinq fois pour le dosage d'environ 2 µg/mL ou moins de chrome. Pour des raisons de stabilité, il convient de laisser échauffer le brûleur pendant au moins 5 min avant de procéder aux mesures.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut servir au dosage du chrome dans des sols, du fer et de l'acier ainsi que dans les alliages à base d'aluminium et de zirconium et les alliages au nickel-cuivre (1).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Determination of chromium in ores, rocks and related materials, iron, steel and non-ferrous alloys by atomic-absorption spectrophotometry after separation by tribenzylamine-chloroform extraction"; Talanta 27:779-786; 1980.

2. Inhat, M. "Interferences in the determination of chromium by flame atomic absorption spectrometry" Can J Spectrosc 23:112-125; 1978.

3. Yanagisawa, M., Susuki, M. et Takeuchi, T. "Cationic interferences in the atomic absorption spectrophotometry of chromium"; Anal Chim Acta 52:386-389; 1970.

4. Nyagah, C.G. et Wandiga, S.O. "Interference effects of different metals in the atomic absorption spectrophotometric determination of chromium": Z Anal Chem 296:135-139; 1979.

5. Hurlbut, J.A. et Chriswell, C.D. "Suppression of interferences by sodium sulfate in trace chromium analyses by atomic absorption spectrometry"Anal Chem 43:465-469; 1971.

6. Zmijewska, W. "Application of tri-n-octylamine for the substoichiometric separation of chromium (VI) in activation analysis"; J Radioanal Chem 10:187-196; 1972.

7. De, A.K., Khopkar, S.M. et Chalmers, R.A. "Solvent extraction of metals"; London, Van Nostrand Reinhold; 201-211; 1970.

8. Moore, F.L. "Long chain amines: versatile acid extractants"; Anal Chem 29:1660-1662; 1957.

9. Morrison, G.H. et Freiser, H. "Solvent extraction in analytical chemistry"; New York, Wiley; 48; 1957.

10. Jedrzejewska, H. et Malusecka, M. "Interference effects of some carriers on the atomic absorption of Cr, Mn, Sb, Fe, Bi and Pb in air-acetylene flame"; Chem Anal (Warsaw) 21:585-592; 1976.

DOSAGE DU CUIVRE DANS LES MINERAIS ET CONCENTRÉS DE FER

PRINCIPE

On dose le cuivre dans une solution de l'échantillon dans de l'acide perchlorique dilué, par absorption atomique à 324,8 nm dans une flamme d'air-acétylène, par comparaison avec les solutions d'étalonnage contenant à peu près les mêmes concentrations de l'élément matriciel et d'acide de la solution d'échantillon (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et perchlorique et la solution est évaporée aux fumées d'acide perchlorique. On dose finalement le cuivre de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

L'interférence due à l'acide perchlorique et à la présence de grandes quantités de fer est supprimée en simulant la composition de la solution d'échantillon dans les solutions d'étalonnage (1).

DOMAINE D'APLICATION

Cette méthode convient à l'analyse d'échantillons contenant de 0,003 à 1 % environ de cuivre.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE CUIVRE à 1 000 µg/mL. Préparer la solution comme décrit dans la méthode d'absorption atomique pour le cuivre et d'autres éléments (p. 37). Préparer une solution à 100 µg/mL en diluant 50 mL de cette solution mère à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution à 10 µg/mL en diluant 5 mL à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE MATRICE SYNTHÉTIQUE à 15 mg de fer par mL. Dissoudre 15 g de fer métallique de grande pureté ne contenant pas de cuivre en le chauffant à feu doux avec 150 mL d'acide chlorhydrique à 30 %. Laisser refroidir la solution à température ambiante, ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré et faire bouillir la solution pour enlever les oxydes d'azote. Ajouter 250 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique, puis continuer à chauffer la solution pendant environ 10 min. Laisser refroidir la solution à la température ambiante, la transvaser dans un flacon volumétrique de 1 L et la diluer au volume avec de l'eau.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL, ajouter 10 mL de solution de matrice synthétique (Remarque 1); puis, selon la teneur en cuivre prévue pour la solution échantillon à analyser, ajouter, à l'aide d'une burette, des fractions appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) de la solution de cuivre étalon diluée, à 100 µg/mL ou de la solution à 10 µg/mL. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode, on analyse un blanc de réactif en même temps que les échantillons.

Placer 0,5 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher en Téflon de 250 mL et l'humidifier avec 5 mL environ d'eau. Ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et chauffer à feu doux jusqu'à ce que la décomposition de la matière soluble dans les acides soit achevée. Ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré et chauffer pendant environ 10 min, puis enlever le couvercle, ajouter 3 mL d'acide fluorhydrique concentré et 5 mL d'acide perchlorique concentré et faire évaporer la solution jusqu'aux fumées intenses d'acide perchlorique. Laisser refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire évaporer à nouveau la solution aux fumées d'acide perchlorique pour s'assurer de l'élimination totale de l'acide fluorhydrique. Ajouter environ 40 mL d'eau et chauffer doucement pour dissoudre les sels solubles. Filtrer (papier Whatman n° 40) la solution résultante dans un flacon volumétrique de 100 mL et bien laver le bécher

et le papier avec de l'eau tiède (Remarque 2). Laisser refroidir le filtrat à la température ambiante et le diluer au volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance des solutions résultantes d'échantillon et de blanc à 324,8 nm dans une flamme d'air-acétylène. Corriger la valeur obtenue pour la solution d'échantillon en soustrayant celle que donne la solution de blanc de réactif. Déterminer la teneur en cuivre de la solution d'échantillon par comparaison avec les solutions étalons de cuivre de concentrations légèrement supérieure et inférieure, et qui ont été corrigées en soustrayant la valeur obtenue pour la solution étalon zéro.

Si la dilution de la solution d'échantillon est nécessaire, transvaser des parties aliquotes identiques appropriées (20-50 mL) des solutions de blanc et d'échantillon dans des flacons volumétriques de 100 mL et ajouter une quantité suffisante de la solution de matrice synthétique à la partie aliquote de la solution d'échantillon de façon à ce que l'on ait 300 mg environ de fer (Remarque 3). Ajouter le même volume de solution de matrice synthétique à la partie aliquote de la solution de blanc (Remarque 4). Diluer chaque solution au volume avec de l'eau et déterminer la teneur en cuivre de la partie aliquote de la solution d'échantillon comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. La concentration de fer dans les solutions d'étalonnage résultantes est d'environ 3 000 µg/mL. Cette valeur est basée sur l'utilisation de minerais contenant 60 % de fer. Cependant, les solution d'étalonnage peuvent servir à l'analyse d'échantillons contenant de plus faibles ou plus grandes quantités de fer sans que cela ne produise d'erreur appréciable dans le dosage du cuivre.
2. Si l'on suppose qu'une quantité appréciable de résidu contient du cuivre, procéder comme suit:

   Placer le résidu quantitativement sur le papier filtre, bien laver le papier et le résidu avec de l'acide chlorhydrique à 2 % pour enlever les perchlorates, puis les rincer avec de l'eau. Placer le papier dans un creuset en platine de 30 mL, le brûler à basse température et calciner le résidu à environ 600°C. Faire fondre le résidu avec 0,5 g de carbonate de sodium, puis laisser refroidir le creuset et le placer dans un bécher couvert de 250 mL, contenant 50 mL d'eau. Ajouter avec soin 5 mL d'acide chlorhydrique concentré en petites fractions. Lorsque le produit de fusion est dissous, enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'eau. Tranvaser la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL et la diluer au volume avec de l'eau. Doser le cuivre de la solution comme décrit dans la méthode, après correction relative à un blanc qui subit l'étape de fusion, en utilisant des solutions d'étalonnage contenant à peu près la même quantité de carbonate de sodium et d'acide chlorhydrique, afin de pouvoir procéder à des comparaisons. Ajouter le pourcentage de cuivre obtenu au résultat initial.
3. On peut déterminer le volume de la solution de matrice synthétique à ajouter de la façon suivante:

   Volume (mL) = 0,2 (100 - X)

   où:

   X = volume (mL) de la solution d'échantillon
4. Il faut ajouter à la solution de blanc le même volume de solution de matrice synthétique qui a été ajouté à la solution d'échantillon. Ceci compense la présence du cuivre qu'il peut y avoir dans le fer métallique utilisé pour la préparation de la solution de matrice synthétique.

RÉFÉRENCE

1. Organisation internationale de normalisation. Comité technique 102. Sous-comité 2; "Détermination de la teneur en cuivre - méthode d'absorption atomique"; Document ISO/TC 102/SC 2 (Secrétariat 136) N 386E; 1975.

DOSAGE DU CUIVRE, DU NICKEL, DU ZINC, DU COBALT, DU CADMIUM ET DU FER DANS LES MINÉRAUX SULFURÉS, LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT

PRINCIPE

On dose le cuivre, le nickel, le zinc, le cobalt, le cadmium et le fer d'une solution d'échantillon dans l'acide nitrique dilué par absorption atomique à 324,8; 232,0; 213,9; 240,7; 228,8 et 248,3 nm respectivement dans une flamme d'air-acétylène.

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et perchlorique et la solution évaporée jusqu'à l'obtention d'une pâte que l'on dissout dans l'acide nitrique dilué. On dose alors le cuivre, le nickel, le zinc, le cobalt, le cadmium et le fer contenus dans la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

Des quantités modérées de cations, d'anions et d'acide nitrique n'interfèrent pas au cours du dosage du cuivre, du nickel, du zinc, du cobalt et du cadmium dans une flamme d'air-acétylène (1). De grandes quantités de fer, au moins 1 000 µg/mL augmentent légèrement l'absorption du cobalt et des concentrations allant jusqu'à près de 2 500 µg/mL n'interfèrent pas au cours du dosage du cuivre. Le cuivre, le nickel et le cobalt diminuent fortement l'absorption du fer (2-4). L'importance de ces effets dépend beaucoup des caractéristiques de la flamme (c.-à-d. rapport combustible/air, et hauteur du trajet optique au-dessus du brûleur), et aussi du genre d'acide ou d'anion présent dans la solution d'échantillon (2). Des faibles quantités de cuivre, de nickel et de cobalt (égales ou inférieures à la quantité de fer présent), l'acide nitrique jusqu'à 5 % en volume, et des concentrations modérées de chrome, de manganèse, de zinc, de cadmium, de magnésium et d'aluminium ne causent pas d'erreur importante dans les résultats du dosage du fer (2).

Les interférences dues aux principaux éléments de la matrice présents dans l'échantillon, en particulier pour de faibles teneurs en cuivre, en nickel, en zinc, en cobalt, en cadmium et en fer, peuvent être supprimées en ajoutant les mêmes quantités environ de ces éléments aux solutions d'étalonnage.

Remarque: Lorsque les teneurs en cuivre, en nickel ou en cobalt sont élevées, on recommande d'appliquer la méthode de la séparation d'oxyde hydraté et absorption atomique pour le fer(p.54).

CHAMP D'APPLICATION

Ce mode opératoire convient aux échantillons qui renferment de 0,02 à 5 % environ de cuivre, de nickel, de zinc, de cobalt, de cadmium et de fer, mais les matières à plus fortes teneurs peuvent aussi être analysées avec une précision raisonnable.

RÉACTIFS

SOLUTIONS ÉTALONS à 1 000 µg/mL DE CUIVRE, DE NICKEL, DE ZINC, DE COBALT, DE CADMIUM ET DE FER. Dissoudre 0,5000 g de feuille mince ou de granulés de grande pureté de chacun des métaux, en chauffant à feu doux avec 20 mL d'acide nitrique à 50 %. Refroidir et diluer chaque solution à 500 mL avec de l'eau. Préparer des solutions à 50 µg/mL en diluant 25 mL de chaque solution mère à 500 mL avec de l'eau.

ACIDE NITRIQUE à 5 et 2 % *V/V*.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Placer 2 mL d'acide nitrique concentré dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL; puis selon l'élément à doser, ajouter à l'aide d'une burette diverses portions appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) de la solution étalon diluée correspondante à 50 µg/mL. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, on n'analyse un blanc de réactif que si de faibles quantités de cuivre, de zinc ou de fer doivent être dosées (Remarque 1).

D'après la concentration présumée de l'élément ou des éléments à doser, placer 0,1 à 0,5 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 2) dans un bécher de 400 mL en Téflon. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, placer un couvercle en Téflon sur le bécher et faire bouillir pendant quelques minutes. Ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré, bouillir jusqu'à la décomposition de la plupart des minéraux sulfurés, puis ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et 10 mL d'acide perchlorique concentré. Faire bouillir la solution pendant quelques minutes, enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir puis rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution jusqu'à l'obtention d'une pâte humide. Ajouter 3 mL d'acide nitrique concentré et environ 25 mL d'eau et chauffer pour dissoudre les sels solubles. Ajouter à la solution un peu de pâte à papier sèche filtrer (papier filtre Whatman n° 40) dans un flacon volumétrique de 250 mL et rincer le bécher, le papier et le résidu avec 40 mL d'une solution tiède d'acide nitrique à 5 %, puis avec de l'eau chaude (Remarque 3). Refroidir le filtrat à la température ambiante et diluer au volume avec de l'eau.

Mesurer à 324,8; 232,0; 213,9; 240,7; 228,8 et 248,3 nm respectivement, dans une flamme d'air-acétylène, les absorbances du cuivre, du nickel, du zinc, du cobalt, du cadmium et du fer (Remarque 4) dans les solutions de blanc et d'échantillon obtenues, ou dans des parties aliquotes convenables diluées au volume approprié avec 2 % d'acide nitrique. Déterminer la teneur du ou des éléments recherchés, dans les solutions ou les parties aliquotes, par comparaison avec des solutions étalons de concentrations légèrement supérieure et inférieure (Remarque 5). Si nécessaire, (Remarque 1) corriger les teneurs finales en cuivre, zinc et fer, trouvées pour la solution d'échantillon en soustrayant les résultats obtenus pour le blanc de réactif.

REMARQUES

1. L'eau et les réactifs utilisés sont normalement exempts de nickel, de cobalt ou de cadmium. Il n'est pas nécessaire d'employer un blanc de réactif pour le dosage de ces éléments ou de grandes quantités de cuivre, de zinc ou de fer.
2. Cette méthode ne s'applique pas aux minerais et minéraux sulfurés du molybdène et du tungstène ni aux produits de traitement de ces minerais.
3. Au cas où les matières insolubles dans les acides seraient susceptibles de contenir un des éléments à doser, procéder comme suit:

   Placer le papier et son contenu dans un creuset en platine de 30 mL, brûler le papier à faible température et calciner à 750°C. Fondre le résidu avec 1 g environ de carbonate de sodium, refroidir et déposer le creuset et son contenu dans un bécher de 250 mL (couvert) contenant 50 mL d'eau et 2 mL d'acide nitrique concentré. Après dissolution complète de la masse en fusion, retirer le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau et mélanger la solution à la solution initiale. Après dilution au volume avec de l'eau, on peut analyser la solution résultante du mélange ou des parties aliquotes convenables diluées à des volumes appropriés avec de l'acide nitrique à 2 %, afin de mesurer le ou les éléments recherchés par la méthode d'ajouts dosés pour compenser les effets d'affaiblissement de la matrice dus à la teneur élevée en sels de sodium (5).
4. Si l'échantillon contient plus de cuivre, de nickel ou de cobalt que de fer, on devrait utiliser la méthode de la séparation d'hydroxyde et absorption atomique pour le dosage du fer(p.54).
5. On obtiendra généralement des résultats plus précis, en particulier si la teneur d'élément ou des éléments recherchés est faible, en ajoutant les mêmes quantités environ des éléments principaux de la matrice présents dans

l'échantillon, aux solutions d'étalonnage dans la même condition ionique.

CALCULS

% Fe_2O_3 = 1,430 x % Fe

% FeO = 1,287 x % Fe

% Fe_3O_4 = 1,382 x % Fe

RÉFÉRENCES

1. Slavin, W. "Atomic absorption spectroscopy"; New York, Interscience; 86-87, 100-104, 136, 186; 1968.

2. Ottaway, J.M., Coker, D.T., Rowston, W.B. et Bhattarai, D.R. "The interference of cobalt, nickel and copper in the determination of iron by atomic absorption spectrophotometry in an air-acetylene flame"; Analyst, 95:567-573; 1970.

3. Cunningham, A.F. "The determination of iron in high temperature alloys by atomic absorption spectrophotometry"; At Absorpt Newsl 8:70-71: 1969.

4. Carper, J.L., "Analysis of iron-nickel-cobalt alloy by atomic absorption spectrophotometry"; ibid. 9:48-49; 1970.

5. Hohn, R. et Umland, F. "Investigations on the matrix effect in atomic absorption Spectroscopy of iron, cobalt and nickel"; Z Anal Chem 258:100-106; 1972.

DOSAGE DE L'OR ET DE L'ARGENT DANS LES MINERAIS ET LES CONCENTRÉS APRÈS SÉPARATION PAR UNE MÉTHODE PYRO-ANALYTIQUE ABRÉGÉE À RÉCUPÉRATION AVEC LE PLOMB

PRINCIPE

Cette méthode est basée sur la séparation de l'or et de l'argent par une méthode pyro-analytique abrégée à récupération avec le plomb. On dose ensuite l'argent par absorption atomique à 328,1 nm dans une flamme d'air-acétylène oxydante après que le plomb résultant a été purifié par scorification et séparé à l'aide de l'acide nitrique. On dose l'or à 242,8 nm après avoir dissous la matière insoluble dans de l'eau régale (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est grillé, si nécessaire, à 750-800°C pour transformer les sulfures en oxydes, puis il est fondu avec un mélange d'oxyde de plomb, de carbonate de sodium, de tétraborate de sodium, de silice et de farine (servant de réducteur). La pastille de plomb résultante est séparée de la scorie adhérante et, après deux étapes de scorification pour enlever la plus grande partie des métaux communs, elle est dissoute dans de l'acide nitrique dilué. L'argent et le plomb sont ensuite complexés à l'aide de diéthylènetriamine et le précipité d'oxydes hydratés qui en résulte est dissous dans de l'acide nitrique. La matière insoluble et l'or sont enlevés par filtration. L'argent est dosé par analyse du filtrat résultant.

Le papier filtre est traité à l'eau régale pour dissoudre l'or, la solution est évaporée presqu'à sec pour enlever l'acide nitrique et les sels sont dissous dans une solution de cuivre-cadmium-acide chlorhydrique. On dose l'or de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

La récupération par un essai pyro-analytique de l'or et de l'argent avec le plomb, suivie de deux étapes de scorification, permet de séparer ces éléments de la plupart des éléments de la matrice, c'est-à-dire le cuivre, le nickel, le zinc et le fer (1). Des quantités modérées de ces éléments de matrice, ainsi que du platine, du palladium et du rhodium qui sont retenues quantitativement dans la pastille de plomb ne causent pas d'interférence lors du dosage de l'argent dans une flamme d'air-acétylène (2). La complexation du plomb avec la diéthylènetriamine et de l'acide nitrique en maintenant approximativement la même teneur de ces substances dans l'échantillon et les solutions d'étalonnage (1).

Lors du dosage de l'or, on évite l'interférence possible due au platine, au palladium ou au rhodium qui peuvent être retenus avec l'or, en ajoutant une solution à forte teneur en sulfates de cuivre et de cadmium dans la solution d'échantillon et les solutions d'étalonnage (3,4). On élimine l'interférence de l'acide chlorhydrique en maintenant à peu près la même concentration de cet acide dans les solutions d'échantillons et d'étalonnage (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient à l'analyse des échantillons renfermant un minimum d'environ 0,002 once troy/tonne ou 0,07 µg/g ou plus d'or, et 0,01 once troy/tonne ou 0,34 µg/g ou plus d'argent.

APPAREILLAGE

FOUR D'ESSAI de type "Globar" de 15 kW.

CREUSETS D'ESSAI de type 30 g.

SCORIFICATOIRES D'ESSAI de 75 mm de diamètre.

TÊTS À RÔTIR.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'OR à 100 µg/mL dans de l'acide chlorhydrique à 10 %. Dissoudre 0,0500 g d'or spongieux pur dans environ 10 mL d'eau régale fraîchement préparée. Ajouter 1 mL de solution de chlorure de sodium à 2,5 % (Remarque 1) et faire évaporer avec soin la solution presqu'à sec

(Remarque 2). Dissoudre les sels dans 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et faire évaporer avec soin la solution presqu'à sec à nouveau. Répéter l'addition d'acide chlorhydrique concentré et l'évaporation subséquente de la solution presqu'à sec deux fois de plus pour assurer l'élimination de la presque totalité de l'acide nitrique, puis dissoudre les sels dans 50 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution résultante à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution de 10 µg/mL dans de l'acide chlorhydrique à 10 % en diluant 10 mL de cette solution mère et 9 mL d'acide chlorhydrique concentré à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION ÉTALON D'ARGENT à 100 µg/mL dans de l'acide nitrique à 10 %. Dissoudre 0,0500 g d'argent pur en feuille de 100 mL d'acide nitrique à 50 % et diluer la solution à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution de 10 µg/mL dans de l'acide nitrique à 10 % comme décrit ci-dessus en utilisant 9 mL d'acide nitrique concentré.

SOLUTION DE SULFATE DE CUIVRE-CADMIUM. Dissoudre 98 g de sulfate de cuivre pentahydraté ($CuSO_4.5H_2O$) et 57 g de sulfate de cadmium octahydraté ($3CdSO_4.8H_2O$) dans un mélange de 500 mL d'acide chlorhydrique concentré et de 300 mL d'eau, et diluer la solution résultante à 1 L avec de l'eau.

PLOMB GRANULÉ (exempt d'argent et d'or).

SOLUTION DE CHLORURE DE SODIUM à 2,5 % *m/V*.

EAU RÉGALE. Mélanger 3 parties d'acide chlorhydrique concentré et une partie d'acide nitrique concentré. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

ACIDE NITRIQUE à 5 % et 25 % *V/V*.

DIÉTHYLÈNETRIAMINE de qualité technique.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Solutions étalons d'argent

Dans un nombre convenable de béchers de 250 mL, mettre 1 g de plomb granulé, puis à l'aide d'une burette ajouter des fractions appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) des solutions d'argent étalons de 10 ou 100 µg/mL (Remarque 3). Couvrir les béchers, ajouter 17 mL d'acide nitrique à 25 % et chauffer doucement jusqu'à ce que le plomb soit dissous. Enlever les couvercles et ajouter avec précaution 3,5 mL de diéthylènetriamine dans chaque solution pour complexer l'argent et le plomb. Neutraliser les solutions approximativement avec de l'acide nitrique concentré et ajouter 5 mL en excès. Transvaser chaque solution dans un flacon volumétrique de 100 mL et la diluer au volume avec de l'eau (Remarque 4).

Solutions étalons d'or

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL, ajouter 20 mL de solution de cadmium-cuivre et 4 mL de solution de chlorure de sodium à 2,5 %, puis, à l'aide d'une burette, ajouter des fractions appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) des solutions d'or étalons à 10 ou 100 µg/mL (Remarque 5). Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRES

Dosage de l'argent

Selon les teneurs prévues en argent et en or, placer jusqu'à 1 tonne d'essai (29,167 g) d'échantillon pulvérisé dans un têt à rôtir plat, et, en remuant de temps à autre, faire chauffer l'échantillon à 750-800°C pendant environ 1 heure (Remarque 6). Placer 90 g d'oxyde de plomb (PbO), 36 g de carbonate de sodium, 18 g de tétraborate de sodium, 10-20 g de silice (Remarque 7) et 3-5 g de farine (Remarque 8) sur un grand morceau de papier glacé. Ajouter l'échantillon grillé et bien mélanger l'ensemble. Le placer dans un creuset d'essai et placer le creuset dans un four à coupelle maintenu à la température d'environ

1 250°C pendant 1 heure. Enlever le creuset et verser immédiatement le produit fondu dans un moule conique en acier. Lorsque la matière fondue est refroidie, séparer le plomb résultant (Remarque 9) de la scorie adhérante en le martelant à coups de marteau.

Placer la pastille de plomb dans un scorificatoire d'essai et le placer dans un four à moufle dont la température est de l'ordre de 1 000°C. Continuer de chauffer dans une atmosphère oxydante jusqu'à ce que le plomb fondu soit recouvert de scories, puis verser le produit de fusion dans le moule en acier, le laisser refroidir et séparer à nouveau le plomb du laitier. Placer le plomb dans un scorificatoire d'essai et ajouter suffisamment de plomb granulé pour que la quantité totale présente, y compris la pastille, soit d'environ 20 g répéter les étapes de scorification et de séparation (Remarque 10).

Couper le morceau de plomb résultant en morceaux avec des cisailles métalliques et placer les morceaux dans un bécher de 250 mL. Couvrir le bécher, ajouter 35 mL d'acide nitrique à 25 % et chauffer doucement jusqu'à ce que le plomb se dissolve. Enlever le couvercle et, tout en remuant la solution, ajouter avec précaution assez de diéthylènetriamine (Remarque 11) pour produire un précipité permanent d'oxydes hydratés. Ajouter suffisamment d'acide nitrique concentré pour dissoudre le précipité, puis ajouter 10 mL en excès et filtrer (papier Whatman n° 40) la solution dans un flacon volumétrique de 200 mL. Bien laver le bécher, le papier et le résidu avec de l'acide nitrique à 5 % puis diluer le filtrat au volume avec de l'eau. Garder le bécher et le papier filtre.

Mesurer l'absorbance de la solution résultante (ou d'une partie aliquote convenable diluée à un volume approprié avec de l'acide nitrique à 5 % (Remarque 12) à 328,1 nm dans une flamme d'air-acétylène oxydante. Déterminer la teneur en argent de la solution ou de la partie aliquote par comparaison avec les solutions d'argent étalons de concentrations légèrement supérieure et inférieure.

Dosage de l'or

Après avoir filtré la solution échantillon comme décrit ci-dessus, placer le bécher initial sous l'entonnoir et rincer les bords du papier filtre avec 15 mL d'eau régale fraîchement préparée. Laver le papier filtre trois fois avec de l'acide nitrique à 5 %, puis le jeter. Ajouter 1 mL de solution de chlorure de sodium à 2,5 % à la solution résultante et évaporer avec soin la solution presqu'à sec (Remarque 2). Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré, évaporer la solution presqu'à sec à nouveau, puis répéter l'addition d'acide chlorhydrique et l'évaporation subséquente de la solution presqu'à sec deux nouvelles fois pour assurer l'élimination de la plus grande partie de l'acide nitrique. Refroidir le bécher et, selon la teneur en or prévue, ajouter suffisamment de solution de cadmium-cuivre pour qu'il y ait 1 mL pour chaque partie de 5 mL de la solution finale. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (10 ou 25 mL) et la diluer au volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance de la solution résultante (Remarque 13) à 242,8 nm dans une flamme d'air-acétylène oxydante. Déterminer la teneur en or de la solution par comparaison avec les solutions d'or étalons de concentrations légèrement supérieure et inférieure.

REMARQUES

1. On ajoute du chlorure de sodium pour empêcher la réduction thermique de l'or à l'état élémentaire au cours de l'évaporation de la solution (5).
2. La teneur en or de la solution peut être faible (Remarque 1) si elle est évaporée à sec et si les sels sont chauffés fortement. Dans ce cas, ajouter 3 ou 4 mL d'eau régale, évaporer la solution presqu'à sec, puis procéder comme indiqué.
3. Une teneur de 0,1 à 4 µg/mL d'argent est généralement bonne pour l'analyse. On recommande d'utiliser la solution à 100 µg/mL pour la préparation des solutions d'étalonnage contenant 1 µg/mL ou plus d'argent car l'excès d'acide nitrique sera moindre dans les solutions résultantes.

4. Dans le but de minimiser l'erreur due à la perte d'argent (environ 1 %) au bénéfice du laitier au cours du processus de scorification, en particulier dans le cas des échantillons dont la teneur en argent est élevée, on peut préparer les solutions d'étalonnage en soumettant des solutions d'argent étalons aux étapes de fusion et de scorification, de la façon suivante:

   Placer environ 1/3 de chacune d'un nombre convenable de fractions de flux bien mélangé (décrit dans la méthode) dans des creusets d'essai et placer un morceau de feuille de plastique mince (300 mm^2) dans le creuset de façon à former une enveloppe. Transvaser le reste du flux dans l'enveloppe, puis à l'aide d'une spatule, former une cavité dans le centre de la couche du flux. À l'aide d'une burette, ajouter des portions appropriées de la solution d'argent étalon diluée (10 ou 100 µg/mL) suffisantes pour un volume final de 200 mL, dans chaque cavité, et chauffer les creusets dans une étuve à 110°C pendant environ deux heures. Transférer le produit qui est dans l'enveloppe dans un mortier. L'écraser et bien le mélanger puis le transférer à nouveau dans la feuille de plastique. Placer cette feuille dans le creuset et mettre le creuset dans le four. Procéder à la fusion et aux étapes suivantes comme décrit dans la méthode.

5. Une teneur de 0,2 à 3 µg/mL d'or est généralement d'un bon ordre de grandeur. Il est recommandé d'utiliser la solution à 100 µg/mL pour la préparation des solutions étalons contenant 1 µg/mL ou plus d'or car il y aura moins d'acide chlorhydrique en excès dans les solutions résultantes.

6. Le grillage est nécessaire pour transformer les sulfures en oxydes et volatiliser tout l'arsenic et l'antimoine qu'il pourrait y avoir. Ceci empêche la formation de matte et de speiss pendant la fusion. S'il n'y a que quelques grammes de matières (par exemple un concentré de sulfure) à griller, placer l'échantillon sur une couche de silice pour éviter une perte possible de la calcine résultante sur la surface du têt à rôtir. Considérer la silice comme faisant partie de cela dans le flux. Le grillage n'est pas nécessaire avec des échantillons qui ne contiennent qu'essentiellement de la silice et de la magnésie.

7. La teneur en silice devrait être ajustée selon la teneur en silice de l'échantillon.

8. La quantité la plus importante devrait être utilisée pour les échantillons à forte teneur en fer.

9. La pastille de plomb devrait peser environ 30-45 g.

10. La pastille finale devrait peser environ 2 g. On peut avoir certaines difficultés à empêcher la précipitation des sels de plomb en présence de diéthylènetriamine si la pastille pèse plus de 2,5 g, ce qui peut donner des faibles résultats pour l'argent et l'or et provoquer le blocage du nébuliseur au cours du dosage de l'argent.

11. Une quantité de diéthylènetriamine comprise entre 5 et 7 mL est généralement suffisante. Les éléments qui précipitent sous forme d'oxydes hydratés dans ces conditions sont ceux qui forment des précipités dans un milieu ammoniacal dilué.

12. S'il est nécessaire de diluer la solution d'échantillon, on peut déterminer la teneur en argent de la solution diluée par comparaison directe avec les solutions d'étalonnage, préparées comme indiqué, sans qu'il y ait d'erreurs notables. Il est recommandé d'utiliser une expansion d'échelle pour doser environ 0,5 µg/mL ou moins d'argent.

13. S'il est nécessaire de diluer la solution, transvaser une partie aliquote appropriée dans un flacon volumétrique de 25 mL, ajouter suffisamment de solution de cadmium-cuivre pour que l'on ait 5 mL et diluer la solution au volume avec de l'eau. Il est recommandé d'opérer sur une expansion d'échelle pour doser environ 1 µg/mL ou moins d'or.

CALCULS

Ag ou Au (once troy/tonne)

$$= \frac{\text{élément touvé (mg)}}{S} \times 29167$$

Ag ou Au (µg/g)

$$= \frac{\text{élément touvé (mg)}}{S} \times 10^6$$

où:

S = masse (mg) de l'échantillon dans la solution ou la partie aliquote prise pour l'analyse.

RÉFÉRENCES

1. Moloughney, P.E. "An abbreviated fire-assay atomic-absorption method for the determination of gold and silver in ores and concentrates"; Talanta 24:135-137; 1977.

2. Moloughney, P.E. et Graham, J.A. "Determination of silver in ores and metallurgical concentrates by a combination of fire-assay preconcentration (using tin as collector) and atomic-absorption spectrophotometry"; ibid. 18:475-479; 1971.

3. Schnepfe, M.M. et Grimaldi, F.S. "Determination of palladium and platinum by atomic absorption"; ibid. 16:591-595; 1969.

4. Moloughney, P.E. et Faye, G.H. "A rapid fire-assay/atomic absorption method for the determination of platinum, palladium and gold in ores and concentrates: a modification of the tin-collection scheme"; ibid. 23:377-381; 1976.

5. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience: 4:89; 1966.

DOSAGE DE L'OR, DU PALLADIUM ET DU PLATINE DANS LES MINERAIS ET LES CONCENTRÉS APRÈS SÉPARATION PAR LA MÉTHODE PYRO-ANALYTIQUE À RÉCUPÉRATION AVEC L'ÉTAIN

PRINCIPE

Cette méthode (1) implique la séparation de l'or, du palladium et du platine en présence de tellure comme co-précipitant par la méthode pyro-analytique à récupération avec l'étain (2). La pastille d'étain résultante qui contient les métaux précieux sous forme de composés intermétalliques d'étain et de tellure est partagée par l'acide chlorhydrique. On dose finalement l'or, le palladium et le platine à 242,8; 244,8 et 266,0 nm respectivement dans une flamme d'air-acétylène légèrement oxydante, dans la solution obtenue après dissolution de la matière insoluble.

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est grillé, si nécessaire, à 750-800°C pour transformer les sulfures en oxydes ou lixivié par l'acide chlorhydrique pour enlever la plupart du cuivre ou du nickel, ou fritté au peroxyde de sodium pour décomposer la chromite. La matière résultante est fondue avec un mélange d'oxyde d'étain, de carbonate de sodium, de tétraborate de sodium, de farine (servant de réducteur), de tellure métallique et de silice. La pastille d'étain que l'on obtient est enfin dissoute dans l'acide chlorhydrique et le résidu contenant les métaux précieux et le tellure est séparé par filtration et dissous dans un mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde d'hydrogène. L'étain qui reste est enlevé par volatilisation sous forme de bromure dans un milieu d'acide chlorhydrique-acide bromhydrique. La solution est évaporée à sec et les sels sont dissous dans une solution de cuivre-cadmium-acide chlorhydrique. On dose l'or, le palladium et le platine de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

La préconcentration de l'or, du palladium et du platine dans l'étain fondu par la méthode pyro-analytique à récupération avec l'étain les sépare de la plupart des éléments de matrice (c'est-à-dire le cuivre, le nickel, le zinc et le fer) (1,2). Le tellure métallique qui est ajouté au flux comme co-précipitant empêche la dissolution d'une partie de l'or, du palladium et du platine au cours de la décomposition de la pastille d'étain à l'acide chlorhydrique. La présence d'une quantité importante de cuivre ou de nickel dans la pastille augmente la solubilité des métaux précieux pendant l'étape de séparation à l'acide chlorhydrique. Cependant, selon le type d'échantillon de matte de nickel-cuivre, on peut supprimer généralement cette erreur en enlevant la plus grande partie du cuivre ou du nickel avant la fusion par lixiviation de l'échantillon avec de l'acide chlorhydrique concentré (2).

L'argent, le rhodium, l'iridium et le ruthénium sont aussi retenus quantitativement dans la pastille mais ils sont presque complètement séparés de l'or, du palladium et du platine pendant l'étape de partage. Le tellure et de petites quantités des éléments ci-dessus qui peuvent rester dans le résidu contenant les trois métaux précieux n'interfèrent pas au cours de leur dosage subséquent par spectrophotométrie d'absorption atomique. La présence d'une grande quantité de tellure (par exemple 100 mg) abaisse légèrement les résultats pour les trois éléments (2). On évite l'interférence inter-éléments entre les métaux précieux en ajoutant une solution à forte teneur en sulfates de cuivre et de cadmium dans la solution échantillon ainsi que dans les solutions d'étalonnage (3). L'interférence due à l'acide chlorhydrique est supprimée en maintenant approximativement la même concentration de cet acide dans les solutions d'échantillon et d'étalonnage (1).

CHAMP D'APPLICATION

Les méthodes A et C conviennent à l'analyse des échantillons contenant environ 0,005 once troy/tonne ou 0,17 85µg/g ou plus d'or et de palladium, et 0,02 once troy/tonne ou 0,70 µg/g ou plus de platine. La méthode B s'applique aux échantillons de matte de cuivre-nickel contenant la moitié ou plus d'or, de palladium et de platine.

APPAREILLAGE

FOUR D'ESSAI de type "Globar" de 15 kW.

FOUR ÉLECTRIQUE PORTATIF AVEC CONTRÔLE AUTOMATIQUE DE TEMPÉRATURE de type "Handy-Melt" Jelrus équipé de creusets en graphite amovibles (Remarque 1).

CREUSETS D'ESSAI de 40 g.

TÊTS À RÔTIR.

RÉACTIFS

SOLUTIONS ÉTALONS D'OR de 100 et 10 µg/mL dans de l'acide chlorhydrique à 10 %. Préparer les solutions comme indiqué dans la méthode pyro-analytique abrégée pour l'or et l'argent à récupération avec le plomb (p. 40).

SOLUTION ÉTALON DE PALLADIUM à 100 µg/mL dans de l'acide chlorhydrique à 10 %. Dissoudre 0,0500 g de palladium spongieux pur dans environ 10 mL d'eau régale fraîchement préparée et évaporer avec soin la solution à sec. Dissoudre les sels dans 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et évaporer la solution à sec. Répéter l'addition d'acide chlorhydrique concentré puis l'évaporation de la solution à sec deux fois de plus pour assurer la disparition de la presque totalité de l'acide nitrique. Dissoudre les sels dans 50 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution résultante à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution à 10 µg/mL dans de l'acide chlorhydrique à 10 % en diluant 10 mL de cette solution mère et 9 mL d'acide chlorhydrique concentré à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION ÉTALON DE PLATINE à 100 µg/mL dans de l'acide chlorhydrique à 10 %. Préparer la solution de la même façon que pour la solution de palladium à 100 µg/mL.

SOLUTION DE SULFATE DE CADMIUM-CUIVRE. Préparer la solution comme décrit dans la méthode pyro-analytique abrégée pour l'or et l'argent à récupération avec le plomb (p. 40).

SOLUTION DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE-ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 % *V/V* et 7,5 % *m/V*, respectivement. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

EAU RÉGALE. Mélanger 3 parties d'acide chlorhydrique concentré avec 1 partie d'acide nitrique concentré. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE-ACIDE BROMHYDRIQUE à 80 % *V/V* et 20 % *V/V*, respectivement.

SOLUTION DE CHLORURE DE SODIUM à 2,5 % *m/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 5 % et 15 % *V/V*.

AZOTE (GAZ).

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de béchers de 50 mL, ajouter des fractions appropriées de la solution étalon de palladium (10 ou 100 µg/mL) et 100 µg/mL de la solution de platine (Remarque 2) et évaporer chaque solution à sec. Ajouter 20 mL de la solution de cuivre-cadmium et, si nécessaire, chauffer doucement pour dissoudre les sels, transvaser les solutions dans des flacons volumétriques de 100 mL. Ajouter 8 mL de la solution de chlorure de sodium à 2,5 % dans chaque flacon; puis à l'aide d'une burette, ajouter des fractions appropriées variables des solutions étalons d'or (10 ou 100 µg/mL) (Remarque 3). Ajouter les mêmes volumes des solutions de cuivre-cadmium et de chlorure de sodium dans un flacon pour l'étalon zéro. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

MODES OPÉRATOIRES

Dans les présents modes opératoires, on n'analyse un blanc de réactif en même temps que les échantillons que si l'on doit doser l'or (Remarque 4).

A - Méthode générale

Selon les teneurs prévues en or, palladium et platine, placer jusqu'à 1 tonne d'essai (29,167 g) d'échantillon pulvérisé dans un têt à

rôtir plat et, en mélangeant de temps en temps, chauffer l'échantillon à 750-800°C pendant 1 heure environ (Remarque 5). Placer 40 g d'oxide d'étain (SnO_2), 50 g de carbonate de sodium, 10 g de tétraborate de sodium, 35 g de farine, 25 mg de tellure métallique pulvérisé et 10-20 g de silice (Remarque 6) sur une grande feuille de papier glacé. Ajouter l'échantillon grillé et bien mélanger, puis transvaser dans un creuset d'essai et placer le creuset dans un four d'essai maintenu à environ 1 250°C pendant à peu près 90 min (Remarque 7). Enlever le creuset et verser immédiatement le produit de fusion dans un moule conique en acier. Lorsque le produit de fusion s'est refroidi, séparer la pastille résultante d'étain (Remarque 8) du laitier qui adhère en le tapant avec un marteau.

Placer la pastille d'étain dans le creuset en graphite du four électrique portatif de type "Jelrus" et enlever l'air du creuset en y faisant passer de l'azote au moyen d'un tube en céramique placé directement au-dessus de la pastille. À l'aide du contrôle automatique de température, faire monter la température (Remarque 9) jusqu'à la fusion de la pastille, puis enlever le tube d'arrivée d'azote de façon à granuler l'alliage, verser le produit de fusion dans un récipient émaillé contenant de l'eau (Remarque 10). Décanter l'eau, transvaser l'alliage dans un bécher de 600 mL et faire sécher doucement, pour éviter une nouvelle fusion, sur une plaque chauffante.

Couvrir le bécher, ajouter 150 mL d'acide chlorhydrique concentré et chauffer jusqu'à dissolution de l'alliage et arrêt de l'émission violente de bulles du résidu. Ajouter une fraction supplémentaire de 15-25 mL d'acide chlorhydrique concentré et faire bouillir la solution pendant environ 10 min. La diluer à environ 400 mL avec de l'eau et laisser le résidu se reposer. À l'aide d'un entonnoir contenant un tampon de pâte à papier macéré (filtre Whatman n° 30) placé sur un disque perforé, filtrer la solution qui surnage et conserver autant de résidu que possible dans le bécher. Rincer le résidu deux ou trois fois par décantation avec de l'acide chlorhydrique à 15 % et filtrer les produits de lavage dans le papier. Jeter le filtrat.

Ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique concentré et 5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % dans le bécher contenant le résidu et chauffer doucement jusqu'à dissolution. Placer le bécher sous l'entonnoir et rincer les parois de l'entonnoir avec 20 mL de solution d'acide chlorhydrique à 50 %-peroxyde d'hydrogène à 7,5 %. Bien laver l'entonnoir et le tampon de pâte à papier avec de l'acide chlorhydrique à 5 %. Jeter la pâte à papier. Ajouter 2 mL de solution de chlorure de sodium à 2,5 % à la solution résultante (Remarque 11) et laisser évaporer à sec. Laisser refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec environ 10 mL de solution d'acide chlorhydrique à 80 %-acide bromhydrique à 20 % et laisser évaporer la solution à sec une fois de plus pour volatiser l'étain restant. Ajouter de 10 à 15 mL d'acide chlorhydrique concentré et, tout en remuant le bécher, ajouter goutte à goutte, avec précaution du peroxyde d'hydrogène à 30 % jusqu'à ce qu'il y en ait en excès. Chauffer la solution pendant quelques minutes, puis rincer les parois du bécher avec de l'eau. Filtrer (papier Whatman n° 40) la solution dans un bécher de 400 mL (Remarque 12) et laver le bécher et le papier trois fois avec de l'acide chlorhydrique à 15 %. Jeter le papier. Ajouter environ 5 mL d'eau régale au filtrat et faire évaporer la solution presqu'à sec (Remarque 13). Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré, laisser la solution presqu'à sec, puis répéter deux fois encore l'addition d'acide chlorhydrique et l'évaporation de la solution presqu'à sec pour assurer l'élimination quasi-totale de l'acide nitrique. Ajouter 2 mL de solution de cuivre-cadmium dans le bécher contenant le blanc et ajouter 5 mL au bécher contenant l'échantillon. Transvaser la solution de blanc dans un flacon volumétrique de 10 mL et transvaser la solution échantillon dans un flacon de 25 mL. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

Mesurer les absorbances de l'or, du palladium et du platine de la solution échantillon résultante (Remarque 14) à 242,8, 244,8 et 266,0 nm, respectivement, dans une flamme d'air-acétylène oxydante. Déterminer la teneur (en mg) de l'élément ou des éléments désirés par comparaison avec les solutions étalons de concentrations

légèrement supérieure et inférieure. Déterminer de la même façon la teneur en or de la solution de blanc de réactif. Corriger le résultat obtenu pour l'or en soustrayant la valeur obtenue pour la solution de blanc de réactif.

B - Mattes de cuivre-nickel

Selon les teneurs prévues en or, palladium et platine, transvaser jusqu'à 2 tonnes d'essai d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 1 500 mL et ajouter 25 g de chlorure d'ammonium et 100-200 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher, chauffer le mélange jusqu'à ce qu'il ne demeure plus que 3 g ou moins de matière insoluble (Remarque 15), puis évaporer la solution à environ 100 mL. Ajouter 100 mL d'eau, et si nécessaire, chauffer la solution pour dissoudre les sels. Filtrer (papier Whatman n° 541) la solution résultante et, à l'aide d'un jet d'acide chlorhydrique à 5 %, transférer le résidu quantitativement sur le papier filtre. Bien laver le papier et le résidu avec de l'acide chlorhydrique à 5 %, et les sécher à 110°C pendant 1 heure. Jeter le filtrat (Remarque 16). Transférer le résidu sec sur un morceau de papier glacé contenant le mélange de fondants décrit ci-dessus et bien mélanger. Couper le papier qui contenait le résidu en petits morceaux et les ajouter au mélange. Transférer le mélange résultant dans un creuset d'essai et procéder à la fusion, à la séparation de la pastille d'étain et au dosage de l'or, du palladium et du platine comme décrit ci-dessus.

C - Échantillons contenant de la chromite

Mélanger jusqu'à 1 tonne d'essai d'échantillon pulvérisé avec un excès de 1,5 fois de peroxyde de sodium (Remarque 17) et transférer le mélange dans un têt à rôtir contenant une couche de 10 g de silice. Placer le têt à rôtir dans un four à moufle maintenu à environ 700°C pendant 1 heure, puis l'enlever et le laisser refroidir à température ambiante. Transvaser le gâteau de frittage et la silice dans un mortier et bien les broyer. Transférer le mélange sur un morceau de papier glacé contenant essentiellement le même mélange de flux que celui qui est décrit dans la méthode A, à l'exception du fait que, si nécessaire, les quantités de peroxyde de sodium et de silice utilisées sont soustraites des quantités recommandées de carbonate de sodium et de silice. Transférer le mélange résultant dans un creuset d'essai et procéder à la fusion et au dosage de l'or, du palladium et du platine comme décrit dans la méthode A.

REMARQUES

1. Après une utilisation relativement constante de 4 à 6 mois, le fond des creusets doit être examiné afin de vérifier s'ils ne portent pas de petits trous.
2. Des valeurs comprises entre 0,4 et 3 µg/mL de palladium et 1 à 5 µg/mL de platine sont d'un bon ordre de grandeur. On recommande d'utiliser la solution de palladium à 100 µg/mL pour la préparation des solutions étalons contenant au moins 1 µg/mL de palladium car il y aura moins d'acide chlorhydrique en excès dans les solutions résultantes.
3. Des valeurs comprises entre 0,2 et 3 µg/mL d'or sont d'un bon ordre de grandeur. Pour la même raison qu'à la Remarque 2, on recommande d'utiliser la solution de 100 µg/mL pour la préparation des solutions étalons contenant 1 µg/mL ou plus d'or.
4. Cette opération est nécessaire car l'oxyde stannique contient généralement une petite quantité d'or (1,2).
5. Le grillage est nécessaire pour transformer les sulfures en oxydes et volatiliser tout l'arsenic et l'antimoine qui peuvent être présents. Ceci empêche la formation de matte ou de speiss pendant l'étape suivante de fusion. S'il n'y a que quelques grammes de matière (par exemple un concentré de sulfure) à griller placer l'échantillon sur une couche de silice pour empêcher toute perte possible de calcine à la surface du têt à rôtir. Inclure la silice comme faisant partie dans le flux. Le grillage n'est pas nécessaire dans le cas des échantillons qui ne contiennent qu'essentiellement la silice et la magnésie.
6. La teneur en silice doit être ajustée selon la teneur en silice de l'échantillon.

7. Pendant les 15 premières minutes, inspecter plusieurs fois le creuset afin de s'assurer que le dégagement des gaz n'est pas excessif, sinon il faudrait remuer à plusieurs reprises la matière fondue jusqu'à ce que le dégagement se calme, puis poursuivre la fusion. À la fin de la période de fusion, le produit obtenu ne devrait pas être visqueux ni grumeleux et il ne devrait pas y avoir formation d'une croûte importante sur le dessus (1,2).
8. Avec le mélange de flux recommandé, la pastille d'étain pèse généralement 27-29 g (2).
9. Selon la composition de la pastille, il peut être nécessaire de chauffer de 600 à 1 000°C.
10. Tout morceau trop grand d'alliage peut être découpé à l'aide de cisailles métalliques.
11. On ajoute du chlorure de sodium pour empêcher la réduction thermique de l'or à l'état élémentaire au cours de l'évaporation de la solution (4).
12. En présence de quelques milligrammes de platine ou de palladium, filtrer la solution dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (100-150 mL) et la diluer au volume avec de l'acide chlorhydrique à 15 % pour empêcher qu'il ait hydrolyse. Selon les teneurs prévues en platine, en palladium et en or, transvaser des parties aliquotes convenables de la solution résultante dans des béchers de 150 mL et procéder comme décrit.
13. La teneur en or de la solution peut être faible (Remarque 11) si elle est évaporée à sec et si les sels sont chauffés trop fortement. Dans ce cas, ajouter 3 ou 4 mL d'eau régale, évaporer la solution presqu'à sec puis procéder comme décrit.
14. S'il est nécessaire de diluer la solution, transvaser une partie aliquote convenable dans un flacon volumétrique de 25 mL, ajouter suffisamment de solution de cuivre-cadmium pour qu'il y ait 5 mL et diluer la solution au volume avec de l'eau. Il est nécessaire d'utiliser une expansion d'échelle pour le dosage du platine. Il est aussi recommandé de faire de même pour le dosage de 1 µg/mL ou moins environ d'or et de palladium.
15. Lorsque l'on travaille sur des échantillons importants, il peut être nécessaire de traiter le résidu une fois ou deux de plus avec de l'acide chlorhydrique frais (après filtrations) pour réduire la quantité de matières insolubles à 3 g ou moins.
16. On doit rechercher la présence de platine et de palladium dans le filtrat car toutes les mattes ne réagissent pas de la même manière. En cas de présence de ces éléments, procéder comme décrit dans la méthode A en n'utilisant pas plus de 0,25 tonne d'essai de l'échantillon.
17. Le traitement préliminaire de l'échantillon par frittage avec du peroxyde de sodium est nécessaire car le chromite n'est pas complètement décomposée par le processus de fusion décrit dans la méthode A.

CALCULS

Au, Pt ou Pd (once troy/tonne)

$$= \frac{\text{élément trouvé (mg)}}{S} \times 29167$$

Au, Pt ou Pd (µg/g)

$$= \frac{\text{élément trouvé (mg)}}{S} \times 10^6$$

où

S = masse (mg) de l'échantillon dans la solution ou la partie aliquote prise pour analyse.

RÉFÉRENCES

1. Moloughney, P.E. et Faye, G.H. "A rapid fire-assay/atomic-absorption method for the determination of platinum, palladium and gold in ores and concentrates; a modification of the tin-collection scheme"; Talanta, 23:377-381; 1976.

2. Faye, G.H. et Moloughney, P.E. "The tin-collection scheme for the determination of platinum-group metals, gold and silver"; ibid. 19:269-284; 1972.

3. Schnepfe, M.M. et Grimaldi, F.S. "Determination of palladium and platinum by atomic absorption"; ibid. 16:591-595; 1969.

4. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 4:89; 1966.

DOSAGE DE L'INDIUM DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT

PRINCIPE

On dose l'indium dans une solution d'acide chlorhydrique diluée de l'échantillon ou après sa séparation des éléments de matrice par extraction sous forme de bromure, par photométrie à 451,1 nm dans une flamme de protoxyde d'azote-acétylène (1,2).

GÉNÉRALITÉS

Les minerais et les produits de traitement solubles dans les acides sont décomposés par les acides nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique. On élimine ensuite l'étain, l'arsenic et l'antimoine en les volatilisant sous forme de bromure dans un milieu d'acide perchlorique. La solution est évaporée à sec et les sels sont dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. À moins qu'il y ait de grandes quantités d'éléments matriciels (fer, zinc, plomb et cuivre), on dose l'indium de la solution résultante. Si ces éléments sont présents en grandes quantités, l'indium est séparé d'eux par extraction à l'acétate n-butylique de son bromure dans un milieu d'acide bromhydrique 5 M puis on le réextrait dans de l'eau.

Les minerais réfractaires et leurs produits de traitement sont composés par fusion avec du peroxyde de sodium et le produit de fusion est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. On dose l'indium de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

Des valeurs allant jusqu'à 125 µg/mL de fer, 40 µg/mL de cuivre et de zinc, 30 µg/mL d'aluminium, 100 µg/mL d'arsenic et d'étain, 50 µg/mL de silice et 25 µg/mL de tungstène n'entraînent pas d'erreur importante dans le dosage de l'indium lorsque l'émission d'indium est corrigée en utilisant des "épaulements" convenables des deux côtés du pic de l'indium. On n'a pas non plus d'interférence pour des valeurs pouvant atteindre 10 µg/mL de magnésium, de calcium, d'argent et de molybdène, ainsi que 7 µg/mL de plomb, 6 µg/mL de bismuth et de nickel, 2,5 µg/mL d'antimoine, 5 µg/mL de cobalt et de manganèse, 2 µg/mL de chrome et 4,5 µg/mL de cadmium. L'interférence due à de plus grandes quantités de la plupart de ces éléments est éliminée en séparant l'indium de ces éléments par extraction à l'acétate n-butylique sous forme de bromure dans un milieu d'acide bromhydrique 5 M (1).

CHAMP D'APPLICATION

Les modes opératoires A a) et B peuvent s'appliquer aux échantillons qui renferment environ 0,005 % ou plus d'indium. Le mode A b) convient aux échantillons qui contiennent environ 0,0005 % ou plus d'indium.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'INDIUM à 100 µg/mL. Dissoudre 0,1000 g d'indium métallique de très grande pureté en le chauffant doucement avec 20 mL d'acide chlorhydrique à 50 %, puis laisser refroidir la solution et la diluer à 1 L avec de l'eau. Préparer une solution à 10 µg/mL en diluant 10 mL de cette solution mère à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE SODIUM à 30 000 µg/mL. Dissoudre 76 g de chlorure de sodium dans de l'eau et diluer la solution à 1 L.

ACIDE BROMHYDRIQUE, 5 M. Diluer 570 mL d'acide bromhydrique concentré (8,8 M) à 1 L avec de l'eau.

ACÉTATE N-BUTYLIQUE équilibré. Agiter un volume suffisant de solvant de qualité "Reagant A.C.S." pendant 1 min avec environ 1/3 de son volume d'acide bromhydrique 5 M.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL, ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré, si nécessaire (Remarque 1), un volume suffisant de solution de sodium à 30 000 µg/mL. À l'aide d'une burette, ajouter des quantités variables appropriées (y compris une

nulle, pour étalon zéro) de la solution étalon diluée d'indium à 10 µg/mL. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

MODES OPÉRATOIRES

A - Minerais solubles dans les acides et leurs produits de traitement

a) Faibles teneurs en fer, zinc, plomb et cuivre

Selon la teneur prévue en indium, placer 0,5 à 1 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 250 mL. Ajouter 15 mL d'acide nitrique concentré, couvrir le bécher et chauffer doucement pendant 15 à 20 min. Ajouter 10 mL de chacun des acides chlorhydrique et bromhydrique concentrés, 2 mL d'acide fluorhydrique concentré et 5 mL d'acide perchlorique concentré, chauffer doucement jusqu'à la fin du dégagement d'oxydes d'azote, puis enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau puis ajouter 10 mL de chacun des acides chlorhydrique et bromhydrique concentrés et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 25 mL d'eau, et chauffer doucement pour dissoudre les sels. Si nécessaire, filtrer la solution (papier Whatman n° 40) dans un flacon volumétrique de 250 mL et bien laver le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu. Laisser refroidir le filtrat à la température ambiante et le diluer au volume avec de l'eau.

Transvaser une partie aliquote convenable (jusqu'à 50 mL) de la solution échantillon dans un flacon volumétrique de 100 mL, ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour qu'il y ait 2 mL et diluer la solution au volume avec de l'eau. Mesurer l'émission de la solution résultante à 451,1 nm dans une flamme de protoxyde d'azote-acétylène à cône rouge de 2-3 mm (Remarque 2). Corriger le résultat en soustrayant la valeur obtenue pour l'émission élémentaire en utilisant des "épaulements" convenables (450,4 ou 452,2 nm) de chaque côté du pic (Remarque 3). Déterminer la teneur en indium de la partie aliquote par comparaison avec les solutions d'indium étalons de concentrations légèrement supérieure et inférieure.

b) Fortes teneurs en fer, zinc, plomb ou cuivre

Après la décomposition de l'échantillon comme décrit ci-dessus, évaporer la solution résultante à sec pour éliminer l'acide perchlorique. Ajouter 30 mL d'acide bromhydrique concentré au résidu et, si nécessaire, chauffer doucement pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un entonnoir à décantation de 125 mL marqué à environ 50 mL et diluer au volume avec de l'eau. Ajouter, si nécessaire, une petite quantité d'acide ascorbique pour détruire tout le brome libre présent. Ajouter 20 mL d'acétate n-butylique équilibré (Remarque 4), fermer l'entonnoir et agiter pendant 2 min. Laisser séparer les couches, puis soutirer la couche aqueuse inférieure dans un second entonnoir de décantation de 125 mL. Laver la tige du premier entonnoir avec de l'acide bromhydrique 5 M d'un flacon-laveur en plastique et recueillir les produits de rinçage dans le second entonnoir. Ajouter 20 mL d'acétane n-butylique équilibré dans le second entonnoir et extraire une fois de plus la solution échantillon en l'agitant pendant 2 min. Laisser se séparer les couches, puis soutirer et jeter la couche aqueuse. Ajouter le second extrait au premier extrait. Laver trois fois le second entonnoir avec des fractions d'environ 5 mL d'acétate n-butylique et ajouter les solutions de rinçage dans le premier entonnoir contenant les extraits combinés. Laver l'extrait résultant une fois en l'agitant pendant environ 30 s, avec 10 mL d'acide bromhydrique 5 M. Soutirer et jeter la couche aqueuse.

Ajouter 20 mL d'eau à l'extrait, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Laisser les couches se séparer, puis soutirer la couche aqueuse inférieure dans un bécher de 250 mL. Laver la tige de l'entonnoir avec de l'eau et recueillir les produits de rinçage dans le bécher contenant la couche aqueuse. Enlever l'extrait deux autres fois en agitant l'entonnoir pendant 30 s avec des fractions de 20 et 10 mL d'eau et mélanger les couches aqueuses avec la première couche (Remarque 5). Faire évaporer la solution

résultante à sec, puis ajouter 1 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 20 mL d'eau, puis, si nécessaire, chauffer doucement pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (50-250 mL) et la diluer au volume avec de l'eau. Procéder au dosage de l'indium comme décrit ci-dessus, soit dans la solution résultante, soit après dilution d'une partie aliquote convenable (à laquelle on a ajouté une quantité suffisante d'acide chlorhydrique concentré pour qu'il y ait 2 mL à 100 mL, avec de l'eau.

B - Minerais réfractaires et leurs produits de traitement

Placer 0,5 à 1 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en zirconium de 30 mL et ajouter environ 4 g de peroxyde de sodium à partir d'une portion pesée de 5 g. Bien mélanger et couvrir le mélange avec le reste de peroxyde de sodium. Couvrir le creuset et chauffer le mélange dans un four à moufle à environ 640°C pendant à peu près 30 min. Laisser le produit de fusion refroidir pendant environ 5 min, puis placer le creuset et le couvercle dans un bécher couvert en Téflon de 250 mL contenant 100 mL d'eau. Lorsque la réaction subséquente prend fin, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien rincées avec de l'eau, puis neutraliser la solution approximativement avec de l'acide chlorhydrique concentré et ajouter 5 mL en excès. Filtrer (papier Whatman n° 40) la solution résultante dans un flacon volumétrique de 250 mL et la diluer au volume avec de l'eau. Déterminer la teneur en indium de la solution ou de la partie aliquote comme décrit ci-dessus par comparaison avec les solutions étalons d'indium contenant environ la même quantité de sodium (Remarque 1).

REMARQUES

1. L'addition de solutions de sodium aux solutions d'étalonnage n'est nécessaire que si l'on doit doser l'indium selon la méthode B qui implique la fusion de l'échantillon avec du peroxyde de sodium. Comme la quantité d'ions sodium que la fusion apporte à la solution d'échantillon produit une petite erreur positive (égale à peu près à 0,03 µg/mL dans le résultat pour l'indium, la même quantité à peu près de sodium que contient la solution d'échantillon (après dilution d'une partie aliquote convenable à 100 mL avec de l'eau) devrait être ajoutée aux solutions d'étalonnage pour compenser cette erreur (1,2). La concentration approximative de sodium dans la solution d'échantillon initiale, après fusion de l'échantillon avec 5 g de peroxyde de sodium et dilution de la solution à 250 mL est de 12 000 µg/mL.
2. On peut aussi doser l'indium par absorption atomique à 303,9 nm dans une flamme d'air-acétylène oxydante.
3. La méthode d'ajouts dosés n'est pas recommandée pour le dosage de l'indium dans l'échantillon en raison de l'effet inégal du sodium (si l'on applique une correction de fond) de chaque côté du pic de l'indium. Ceci entraîne une erreur au niveau des valeurs d'émission obtenues et donne un résultat élevé pour l'indium (1).
4. L'éther isopropylique équilibré peut aussi être utilisé pour l'extraction du bromure d'indium mais le volume employé doit être le même que celui de la phase aqueuse.
5. On peut utiliser l'acétate n-butylique pour des extractions subséquentes si les phases organiques sont combinées dans un grand flacon et lavées plusieurs fois avec de l'eau, puis équilibrées à l'acide bromhydrique 5 M.

RÉFÉRENCES

1. The Staff "Analytical methods development for the Mines Branch standard reference ore MP-1"; Extraction Metallurgy Division Report EMT 72-13; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1972.

2. Hunt, G.A., Guest, R.J., Ingles, J.C., Hitchen, A. et Barkley, D.J. "A manual of analytical methods used by the Canadian mining industry" (Part 2); Extraction Metallurgy Division Report EMI 74-14; Direction des Mines Énergie, Mines et Ressources Canada; 55-57; 1974.

DOSAGE DU FER DANS LES MINÉRAUX SULFURÉS, LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT APRÈS SÉPARATION SOUS FORME D'OXYDE HYDRATÉ

PRINCIPE

Le fer est séparé des éléments de matrice par précipitation sous forme d'oxyde hydraté puis dosé par absorption atomique à 248,3 nm dans une flamme d'air-acétylène.

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique. La silice est déshydratée par évaporation puis éliminée par filtration. Les matières insolubles dans l'acide sont calcinées et la silice est éliminée par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium. Le résidu qui en résulte est fondu avec du carbonate de sodium et le produit de fusion est dissous dans le filtrat initial. Le fer est précipité sous forme d'oxyde hydraté avec l'hydroxyde d'ammonium et le précipité est dissous dans de l'acide nitrique dilué. On dose le fer de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

On supprime l'interférence due au cuivre, au nickel et au cobalt qui diminue fortement l'absorption du fer dans une flamme d'air-acétylène (1-3) en séparant le fer de ces éléments et d'autres éléments (cadmium, zinc, manganèse (II), molybdène (VI), chrome (VI), calcium et magnésium) en le précipitant sous forme d'oxyde hydraté avec de l'hydroxyde d'ammonium (4). La présence de quantités modérées d'aluminium, qui est co-précipité avec le fer, n'entraîne pas d'erreur importante au dosage du fer (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode peut s'appliquer aux échantillons de 0,1 à 5 % environ de fer, mais on peut aussi analyser avec une précision suffisante des matériaux contenant des concentrations plus élevées.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE FER à 50 µg/mL. Préparer la solution comme décrit dans la méthode d'absorption atomique pour le cuivre, le nickel, le zinc, le cobalt, le cadmium et le fer (p.37)

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *v/v*.

ACIDE NITRIQUE à 20 %, 5 % et 2 % *v/v*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 2 % *v/v*.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL, ajouter 2 mL d'acide nitrique concentré; puis, à l'aide d'une burette, ajouter des fractions variables appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) de la solution étalon de fer à 50 µg/mL. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Dans le cadre de cette méthode, on n'analyse un blanc de réactif en même temps que les échantillons que si l'on doit doser une faible quantité de fer.

Placer 0,1 à 2,5 g d'échantillon pulvérisé contenant au moins 5 mg de fer dans un bécher de 400 mL. Ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et faire bouillir le mélange pendant quelques minutes. Ajouter 20 mL d'acide nitrique concentré, faire bouillir jusqu'à ce que la plus grande partie des minéraux sulfurés soit décomposée puis ajouter 10 mL d'acide perchlorique concentré. Faire bouillir la solution enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à ce qu'elle prenne l'allure d'une pâte. Laisser refroidir et ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré. Chauffer doucement la solution pendant quelques minutes, puis ajouter

environ 50 mL d'eau et chauffer la solution au point d'ébullition. Filtrer (papier Whatman n° 541) la solution résultante dans un bécher de 400 mL et laver le papier et le résidu avec de l'acide chlorhydrique tiède à 2 % jusqu'à ce que le papier ne contienne plus de chlorure de fer, puis rincer le papier avec de l'eau chaude (Remarque 1).

Placer le papier contenant le résidu dans un creuset en platine de 30 mL, brûler le papier à basse température et calciner le résidu à environ 750°C. Laisser refroidir le creuset et ajouter 1 mL d'acide sulfurique à 50 % et 3 à 5 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer doucement pour décomposer le résidu, puis évaporer la solution à sec pour enlever la silice et l'excès d'acide sulfurique. Faire fondre le résidu avec 1 g de carbonate de sodium ou de pyrosulfate de potassium puis laisser refroidir le creuset et le placer dans un bécher couvert contenant le filtrat initial. Lorsque le produit de fusion est dissous, enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'eau chaude et diluer la solution résultante à environ 150 mL avec de l'eau.

Neutraliser à peu près la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter l'oxyde de fer hydraté, ajouter environ 5 mL en excès et bouillir la solution pendant quelques minutes pour faire coaguler le précipité. Laisser se reposer puis filtrer (papier Whatman n° 40) la solution et bien laver le bécher, le papier et le précipité avec de l'eau chaude pour enlever l'ammoniaque et les sels d'ammonium. Jeter le filtrat et les solutions de lavage et placer un flacon volumétrique de 500 mL sous l'entonnoir. Rincer les parois du bécher avec environ 40 mL d'acide nitrique tiède à 20 % et ajouter la solution résultante dans l'entonnoir contenant le papier et le précipité. Laver le bécher deux fois avec de l'eau et ajouter les solutions de lavage dans l'entonnoir. Laver le papier avec 40 mL d'acide nitrique tiède à 5 % ainsi qu'avec de l'eau chaude. Jeter le papier et diluer la solution résultante au volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance de la solution de blanc et de la solution d'échantillon résultante (ou des parties aliquotes convenables diluées aux volumes appropriés avec de l'acide nitrique à 2 %) à 248,3 nm dans une flamme d'air-acétylène. Déterminer les teneurs en fer, en mg, des solutions par comparaison avec les solutions étalons de concentrations légèrement supérieure et inférieure. Si nécessaire, corriger le résultat obtenu pour la solution échantillon en soustrayant celui que l'on a pour la solution de blanc.

REMARQUES

1. Si l'on ne recherche que la teneur en fer soluble dans les acides de l'échantillon, jeter le résidu et poursuivre comme décrit.

CALCULS

% Fe_2O_3 = 1,430 x % Fe
% FeO = 1,287 x % Fe
% Fe_3O_4 = 1,382 x % Fe

RÉFÉRENCES

1. Ottaway, J.M., Coker, D.T., Rowston, W.B. et Bhatterai, D.R. "The interference of cobalt, nickel and copper in the determination of iron by atomic-absorption spectrophotometry in air-acetylene flame"; Analyst 95:567-573; 1970.

2. Cunningham, A.F. "The determination of iron in high temperature alloys by atomic absorption spectrophotometry"; At Absorpt Newsl 8:70-71; 1969.

3. Carper, J.L. "Analysis of iron-nickel-cobalt alloy by atomic absorption spectrophotometry"; ibid. 9:48-49; 1970.

4. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 55-58; 1938.

DOSAGE DU PLOMB DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT APRÈS SÉPARATION PAR PRÉCIPITATION SOUS FORME D'HYDROXYDE ET DE CARBONATE

PRINCIPE

On dose le plomb par absorption atomique à 217,0 nm dans une flamme d'air-acétylène légèrement oxydante, après séparation d'avec le sulfate par précipitation sous forme d'un mélange d'hydroxyde et de carbonate.

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique et le plomb soluble dans les acides est précipité sous forme d'hydroxyde en milieu ammoniacal, par occlusion avec l'hydroxyde ferrique. Le sulfate de plomb insoluble dans les acides, présent dans l'échantillon de départ ou formé au cours de la décomposition, est transformé en carbonate de plomb par l'addition ultérieure de carbonate d'ammonium. On sépare le plomb du sulfate d'ammonium produit par filtration du précipité mixte hydroxyde-carbonate de plomb. Le précipité est dissous dans de l'acide nitrique dilué. On dose le plomb dans le filtrat obtenu.

INTERFÉRENCES

Des quantités modérées de cations n'interfèrent pas dans le dosage du plomb dans une flamme d'air-acétylène. Les anions de sulfate et autres qui forment les composés insolubles de plomb interfèrent.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode convient aux échantillons contenant de 0,01 à 10 % environ de plomb, mais on peut également analyser des matières à plus fortes teneurs avec une précision raisonnable.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE PLOMB à 1 000 µg/mL. Dissoudre 0,5000 g d'une feuille mince de plomb pur en chauffant à feu doux avec 20 mL d'acide nitrique à 50 %. Refroidir et diluer à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution à 100 µg/mL en diluant 25 ML de cette solution mère jusqu'à 250 mL, avec de l'eau.

SOLUTION DE FER (III) à 10 µg/mL. Dissoudre 2 g de fer très pur (exempt de plomb) dans 40 mL d'acide chlorhydrique concentré; ajouter 1 mL d'acide nitrique concentré pour oxyder toute trace de fer ferreux. Refroidir et diluer la solution à 200 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE CARBONATE D'AMMONIUM SATURÉE

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 5 % *v/v*.

ACIDE NITRIQUE 5 % *v/v*.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Placer 5 mL d'acide nitrique concentré dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL; avec une burette, ajouter diverses portions appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) de la solution étalon de plomb diluée à 100 µg/mL. Diluer chacune des solutions au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Placer 0,1 à 0,5 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à près de 10 mg de plomb (Remarque 1) dans un bécher de 400 mL, couvrir le bécher et ajouter 10 mL d'eau et d'acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique concentrés et chauffer jusqu'à ce que les oxydes d'azote ne soient plus dégagés. Enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'à environ 3 mL (Remarque 2). Laisser refroidir le bécher puis ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré et environ 25 mL d'eau, et chauffer pour dissoudre les sels solubles (Remarque 3).

Diluer la solution à 100 mL environ avec de l'eau et, si nécessaire, ajouter une quantité suffisante de la solution de fer (III) pour que la teneur en fer de la solution soit d'environ 100 mg. Ajouter de l'hydroxyde d'ammonium concentré en quantité suffisante pour précipiter l'oxyde ferrique hydraté, puis ajouter 1 ou 2 mL en excès, puis 15 mL d'une solution saturée de carbonate d'ammonium. Bouillir la solution obtenue pendant

environ cinq minutes, puis rajouter 5 mL de la solution saturée de carbonate d'ammonium, bouillir pendant 2 à 3 minutes, puis filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) et bien rincer le bécher, le papier et le précipité avec de l'hydroxyde d'ammonium à 5 %. Jeter le filtrat et les solutions de rinçage, puis placer un flacon volumétrique de dimension appropriée (200-1 000 mL) sous l'entonnoir. Rincer les parois du bécher qui contenait le précipité avec 50 mL d'acide nitrique à 5 % chaud, et verser la solution résultante sur l'entonnoir contenant le papier et le précipité. Rincer le papier et le résidu deux fois avec une solution d'acide nitrique à 5 % d'un flacon-laveur en plastique et verser les solutions de lavage dans l'entonnoir. Laver le papier et le résidu avec la même solution acide et jeter le papier. Refroidir le filtrat à température ambiante et diluer au volume avec l'acide nitrique à 5 %.

Mesurer l'absorbance de la solution obtenue ou d'une partie aliquote convenable diluée avec de l'acide nitrique à 5 % jusqu'à un volume approprié, à 217,0 nm, dans une flamme d'air-acétylène légèrement oxydante. Déterminer la teneur en plomb de la solution ou de la partie aliquote par comparaison avec des solutions étalons de plomb de concentrations légèrement supérieure et inférieure (Remarque 4).

REMARQUES

1. Si l'échantillon contient une quantité suffisante de silice, utiliser un bécher en Téflon de 400 mL et ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique après le retrait des oxydes d'acide perchlorique. Refroidir la solution, rincer les bords du bécher avec de l'eau (Remarque 2), évaporer la solution jusqu'à environ 3 mL, puis procéder comme indiqué.
2. Si l'échantillon contient de l'étain, de l'arsenic ou de l'antimoine en quantité suffisante, ajouter 10 mL d'acide bromhydrique à ce moment.
3. On peut négliger les matières insolubles présentes à ce stade, car elles seront enlevées ultérieurement par filtration.
4. On obtiendra des résultats plus précis pour de faibles teneurs en plomb en ajoutant aux solutions d'étalonnage la même quantité environ de fer que celle que renferme la solution servant à doser le plomb par absorption atomique. On peut évaporer des portions appropriées de fer (III) jusqu'à sec pour enlever l'acide chlorhydrique, puis 5 mL d'acide nitrique concentré ainsi que les volumes appropriés de solution de plomb à 100 µg/mL. Dans le cas des teneurs élevées en plomb, il est nécessaire de faire tourner le brûleur.

RÉFÉRENCES

1. Scott, W.W. et Furman, N.H. "Standard methods of chemical analysis" (5^{e} éd.); Londres, The Technical Press; 1:503, 516; 1939.

2. Slavin, W. et Manning, D.C. "Performance of lead hollow cathode lamps for atomic absorption spectroscopy"; Appl Spectrosc 19:65-68; 1965.

DOSAGE DU PLOMB OXYDÉ DANS LES MINERAIS DE SULFURE DE PLOMB ET LES CONCENTRÉS (MÉTHODE DE CONTRÔLE RAPIDE)

PRINCIPE

Cette méthode est basée sur la décomposition sélective du plomb oxydé (c'est-à-dire le sulfate et l'oxyde de plomb) par l'acétate d'ammonium. Le plomb oxydé est dosé par absorption atomique à 217,0 nm dans une flamme d'air-acétylène légèrement oxydante (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est chauffé avec une solution d'acétate d'ammonium et la matière insoluble est éliminée par filtration. On dose le plomb du filtrat résultant.

INTERFÉRENCES

On obtient une teneur élevée en plomb oxydé si la cérussite (carbonate de plomb), qui est aussi soluble dans la solution d'acétate d'ammonium, est associée avec la galène dans l'échantillon analysé (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant environ 0,01 % ou plus de plomb oxydé.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE PLOMB à 100 µg/mL. Préparer la solution comme décrit dans la méthode d'absorption atomique pour le plomb (p.56).

SOLUTION D'ACÉTATE D'AMMONIUM à 30 % et 3 % *m/v*.

SOLUTION D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL, placer à l'aide d'une burette des fractions variables appropriées de la solution étalon diluée de plomb à 100 µg/mL. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Selon la teneur prévue en plomb oxydé, placer 0,25-0,5 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 1) dans un bécher de 250 mL et ajouter 50 mL de solution d'acétate d'ammonium à 30 %. Couvrir le bécher et faire bouillir le mélange vigoureusement pendant environ 10 min. Laisser la solution reposer pendant environ 30 min, puis filtrer (papier Whatman n° 42) dans un flacon volumétrique de volume approprié (100-150 mL) et bien laver le bécher, le papier et le résidu avec la solution d'acétate d'ammonium à 3 %. Jeter le papier et le résidu et diluer le filtrat au volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance de la solution résultante, ou d'une partie aliquote convenable diluée à un volume approprié avec de l'eau, à 217,0 nm dans une flamme d'air-acétylène légèrement oxydante. Déterminer la teneur en plomb de la solution ou de la partie aliquote par comparaison avec les solutions de plomb étalons de concentrations légèrement supérieure et inférieure.

REMARQUE

1. Le résultat obtenu pour le plomb oxydé dépend de la dimension des particules. Il y a une plus grande lixiviation à partir de particules finement broyées que des échantillons grossiers.

RÉFÉRENCES

1. Steger, H.F. "Oxidation of sulphide minerals - II: Determination of metal in the oxidation products of galena, sphalerite et chalcocite"; Talanta 24:268-279; 1977.

DOSAGE DU LITHIUM DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT, LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS SOLUBLES DANS LES ACIDES, LE QUARTZITE, LE GRÈS, LE SABLE SILICEUX, L'ARGILE ET LE SCHISTE ARGILEUX PAR LA MÉTHODE AU CARBONATE DE PLOMB

PRINCIPE

Cette méthode (1) est une variante de la technique élaborée par Ellestad et Horstman (2): elle suppose la séparation de certains éléments de matrice d'avec le lithium par précipitation avec du carbonate basique de plomb dans un milieu d'acide sulfurique dilué. On dose le lithium soit par absorption atomique, soit par photométrie de flamme à 670,8 nm, dans une flamme d'air-acétylène légèrement oxydante.

GÉNÉRALITÉS

On décompose l'échantillon par les acides perchlorique, chlorhydrique, fluorhydrique et sulfurique, et on évapore la solution à sec; on dissout les sels dans de l'acide sulfurique dilué. On précipite le fer, l'aluminium, le calcium et les phosphates par addition de carbonate basique de plomb solide; ils sont par la suite séparés du lithium par filtration. Le filtrat obtenu est en dernier lieu analysé pour le lithium.

INTERFÉRENCES

Les éléments de matrice qui suppriment l'absorption (3) du lithium, et surtout son émission (1,2) s'ils sont présents en grandes quantités, sont séparés du lithium par ce procédé, mais ils n'interfèrent pas dans le dosage du lithium par absorption atomique (3,4), lorsque leurs concentrations sont inférieures ou égales à environ 500 µg/mL.

On minimise les interférences de radiation ou d'ionisation dues au sodium et au potassium, dans le dosage du lithium par photométrie de flamme, en ajoutant à la solution de prise et aux solutions d'étalonnage des quantités identiques d'une solution à forte teneur en sodium et en potassium (1). Jusqu'à 400 µg/mL environ, le magnésium ne crée pas d'interférence dans le dosage du lithium par photométrie de flamme (2).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant environ 0,001 % ou plus de lithium.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE LITHIUM à 1 000 µg/mL. Placer 2,6621 g de carbonate de lithium (séché à 125°C pendant 1-2 heures) (Remarque 1) dans un bécher de 400 mL; ajouter environ 200 mL d'eau puis couvrir le bécher et ajouter 6,5 mL d'acide chlorhydrique concentré par petites portions. Après décomposition complète du carbonate, faire bouillir la solution à feu doux pour en chasser le dioxyde de carbone; refroidir à la température ambiante puis transvaser dans un flacon volumétrique de 500 mL et diluer au volume avec de l'eau. Préparer une solution de 100 µg/mL en diluant 50 mL de ce produit jusqu'à 500 mL, avec de l'eau.

SOLUTION DE SODIUM ET DE POTASSIUM à 25 000 µg/mL. Dissoudre 31,8 g de chlorure de sodium à 23,9 g de chlorure de potassium dans de l'eau et diluer à 500 mL (Remarque 2).

SOLUTION D'INDICATEUR ROUGE DE MÉTHYLE à 0,1 % *m/v* dans l'alcool éthylique. Conserver dans un flacon compte-gouttes.

ACIDE SULFURIQUE, 50 % et 10 % *v/v*.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL, ajouter avec une burette diverses portions appropriées de la solution étalon de lithium diluée à 100 µg/mL. Si le lithium doit être dosé par photométrie de flamme, ajouter 2 mL de solution de sodium et de potassium à 25 000 µg/mL dans chaque flacon et aussi dans un flacon particulier de 100 mL pour former le blanc d'étalonnage. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau et mélanger.

MODE OPÉRATOIRE

Placer 0,2 à 0,5 g d'échantillon pulvérisé, selon la teneur présumée en lithium, dans une capsule de 100 mL en platine; ajouter 5 mL d'acide perchlorique concentré (Remarque 3), bien mélanger et évaporer le mélange à sec. Ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 50 % et des volumes de 5 mL d'acides chlorhydrique et fluorhydrique concentrés; évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, ajouter 5 mL d'eau et des volumes de 5 mL d'acides chlorhydrique et fluorhydrique concentrés. Évaporer de nouveau la solution jusqu'aux fumées et si nécessaire, répéter les opérations précédentes depuis l'addition d'eau jusqu'à l'obtention des fumées, jusqu'à la décomposition complète de l'échantillon. Refroidir, rincer les parois de la capsule avec de l'eau et évaporer la solution à sec.

Ajouter environ 25 mL d'eau et 1 mL d'acide sulfurique à 10 % (Remarque 4) et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un bécher de 250 mL, diluer à environ 75 mL avec de l'eau et ajouter quelques gouttes de la solution de rouge de méthyle à 0,1 %. Couvrir le bécher, puis porter la solution à l'ébullition et ajouter par petites portions du carbonate basique de plomb solide, jusqu'à ce que la solution ait une réaction alcaline en présence du rouge de méthyle (c.-à.-d. de couleur jaune citron). Bouillir la solution obtenue pendant quelques minutes, filtrer (papier filtre Whatman n° 42) dans un bécher de 250 mL et bien rincer le bécher, le papier et le précipité à l'eau chaude. Ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 50 % dans le filtrat pour précipiter tout le plomb restant et évaporer la solution à sec (Remarque 5). Refroidir, rincer à l'eau les parois du bécher et évaporer de nouveau la solution à sec. Ajouter environ 25 mL d'eau au résidu, bouillir la solution pendant près de 5 minutes, la filtrer (papier filtre Whatman n° 42) dans un flacon volumétrique de volume convenable 100 à 1 000 mL) (Remarque 6), diluer au volume avec de l'eau.

Si le lithium doit être dosé par absorption atomique, mesurer l'absorbance de la solution obtenue, ou d'une partie aliquote convenable diluée à un volume approprié avec de l'eau, à 670,8 nm, dans une flamme d'air-acéthylène légèrement oxydante. Déterminer la teneur en lithium de la solution ou de la partie aliquote par comparaison avec des solutions étalons de lithium de concentrations légèrement supérieure et inférieure.

Si le lithium doit être dosé par photométrie de flamme, transvaser une portion de 5 à 50 mL de la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL, ajouter 2 mL de la solution de sodium et de potassium à 25 000 µg/mL (Remarque 7) et diluer au volume avec de l'eau. Mesurer la valeur de l'émission de la solution à 670,8 nm dans une flamme d'air-acétylène et déterminer la teneur en lithium de la partie aliquote tel qu'expliqué précédemment, mais par comparaison avec les solutions étalons de lithium contenant une quantité identique de solution de sodium et de potassium à 25 000 µg/mL.

REMARQUES

1. Si l'on ne dispose pas de carbonate de lithium, on peut préparer la solution étalon en dissolvant 4,6095 g de sulfate de lithium monohydraté ($Li_2SO_4.H_2O$) dans l'eau, et en diluant la solution à 500 mL.
2. La solution de sodium et de potassium n'est pas nécessaire si l'on doit doser le lithium par absorption atomique.
3. Si l'échantillon contient des carbonates, l'humidifier avec environ 10 mL d'eau, le couvrir et ajouter l'acide perchlorique par petites portions. Après décomposition complète des carbonates, procéder tel que décrit.
4. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de phosphate (par exemple de l'amblygonite), ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 10 % à ce stade pour assurer la dissolution complète du phosphate de lithium. Après dilution de la solution et addition de rouge de méthyle, effectuer une neutralisation approximative de la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré, puis ajouter 1 mL d'acide sulfurique à 10 % et procéder tel que décrit.
5. Si l'on a utilisé de l'hydroxyde d'ammonium pour neutraliser l'excès d'acide (Remarque 4),

évaporer la solution jusqu'à 50 mL environ, puis couvrir le bécher et ajouter 15 mL d'acide nitrique concentré et 5 mL d'acide chlorhydrique concentré pour décomposer les sels d'ammonium formés, avant d'évaporer la solution à sec.

6. Si l'on présume une très faible teneur en lithium, et si l'on doit doser le lithium par photométrie de flamme, filtrer la solution de prise dans un flacon volumétrique de 100 mL, ajouter 2 mL de solution de sodium et de potassium à 25 000 µg/mL, puis diluer au volume avec de l'eau et procéder tel que décrit.
7. Une autre manière de compenser l'interférence due à l'ionisation du sodium et du potassium, consiste à déterminer approximativement la teneur en sodium et en potassium de la solution de prise finale ou diluée puis à ajouter des quantités équivalentes aux solution d'étalonnage (2).

CALCUL

$\% Li_2O = 2,153 \times \% Li$

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être utilisée afin de doser le lithium dans les matériaux en verre et en céramique - par exemple, l'argile à silex et la brique de chamotte.

RÉFÉRENCES

1. Penner (Donaldson), E.M. et Inman, W.R. "Flame photometric methods used in the Mineral Sciences Division"; Bulletin de la Division des sciences minérales TB 24: Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1961.

2. Ellestad, R.B. et Horstman, E.L. "Flame photometric determination of lithium in silicate rocks"; Anal Chem 27:1229-1231; 1955.

3. Abbey, S. "Analysis of rocks and minerals by atomic-absorption spectroscopy - Part I: Determination of magnesium, lithium, zinc and iron"; Commission géologique du Canada, document 67-37; Énergie, Mines et Ressources Canada; 1967.

4. Patassy, F.Z. "Lithium determination in waters and plant materials by atomic absorption spectrophotometry"; Plant Soil 22:395-398; 1965.

DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LES MINERAIS DE FER ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT

PRINCIPE

On dose le manganèse, dans une solution d'échantillon dans l'acide perchlorique dilué par absorption atomique, à 279,5 nm, dans une flamme d'air-acétylène légèrement oxydante.

GÉNÉRALITÉS

On décompose l'échantillon par les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et perchlorique. La solution est évaporée jusqu'aux fumées d'acide perchlorique, puis diluée avec de l'eau. On dose le manganèse dans la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

Des concentrations allant au moins jusqu'à 500 µg/mL de fer, 3 000 µg/mL de calcium et de potassium, 1 000 µg/mL de sodium et de magnésium, 500 µg/mL de phosphore et des quantités modérées d'autres éléments qui peuvent se retrouver dans les minerais de fer et dans les produits de traitement (p. ex. le titane, le chrome, le vanadium et l'aluminium) n'interfèrent pas dans le dosage du manganèse dans une flamme d'air-acétylène (1-3). L'acide perchlorique, avec des concentrations allant jusqu'à environ 10 % en volume, ne fausse pas de façon considérable le résultat du dosage du manganèse lorsque l'absorbance est mesurée dans une flamme d'air-acétylène pauvre, en utilisant un brûleur à une seule fente (4).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode convient pour des échantillons contenant de 0,01 à 10 % environ de manganèse.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE MANGANÈSE à 500 µg/mL. Placer 0,5000 g de manganèse métallique très pur dans un bécher de 400 mL, couvrir le bécher, ajouter environ 30 mL d'eau et 10 mL d'acide nitrique concentré et chauffer à feu doux jusqu'à la dissolution complète du métal. Enlever le couvercle, ajouter 10 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau, et évaporer de nouveau la solution jusqu'aux fumées. Ajouter environ 25 mL d'eau, puis du peroxyde d'hydrogène à 3 %, goutte à goutte, en quantité suffisante pour dissoudre le dioxyde de manganèse qui aurait pu se séparer pendant l'évaporation de la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique et faire bouillir la solution pendant 5 min environ pour éliminer l'excès de peroxyde d'hydrogène. Refroidir, transvaser la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 1 L, diluer au volume avec de l'eau. Préparer une solution à 50 µg/mL en diluant 20 mL de cette solution mère à 200 mL, avec de l'eau.

PEROXYDE D'HYDROGÈNE à 3 % *m/V*. Diluer 10 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL ajouter, avec une burette, diverses portions appropriées de la solution étalon de manganèse diluée à 50 µg/mL. Diluer chaque solution jusqu'au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Placer 0,5 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 400 mL en Téflon, ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique concentré; couvrir avec un couvercle en Téflon, et chauffer à feu doux, sans bouillir, pendant 30 min environ. Enlever le couvercle, ajouter 15 mL d'eau, 10 mL d'acide perchlorique concentré et des volumes de 5 mL d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique concentrés, et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, rincer à l'eau les parois du bécher, et évaporer la solution jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus qu'environ 5 mL d'acide perchlorique. Ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels (Remarques 1 et 2). Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de volume approprié (250-1 000 mL). Diluer jusqu'au volume avec de l'eau (Remarque 3).

Mesurer l'absorbance de la solution obtenue ou d'une partie aliquote convenable diluée à un volume approprié avec de l'eau, à 279,5 nm, dans une flamme d'air-acétylène légèrement oxydante. Déterminer la teneur en manganèse de la solution ou de la partie aliquote par comparaison avec des solutions étalons de manganèse de concentrations légèrement supérieure et inférieure.

REMARQUES

1. Si peu de manganèse s'est séparé à ce stade sous forme de dioxyde de manganèse, ajouter 2 à 3 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 3 % pour dissoudre le précipité brun puis bouillir la solution pendant 5 minutes environ pour enlever l'excès d'eau oxygénée.
2. Si la prise contient des matières insolubles dans les acides, on devrait les enlever par filtration suivie d'une calcination à 750°C environ dans un creuset en platine, puis d'une fusion avec environ 0,5 g de carbonate de sodium. Après refroidissement, la masse fondue obtenue doit être dissoute dans la solution initiale.
3. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de titane, les composés insolubles de titane formés par hydrolyse pendant la dilution de la solution de prise peuvent être enlevés en filtrant une portion convenable de la solution sur un papier filtre sec (Whatman n° 42).

CALCUL

% MnO = 1,291 x % Mn

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être utilisée pour doser le manganèse dans les roches et les minéraux silicatés, ainsi que dans le verre.

RÉFÉRENCES

1. Belcher, C.B. et Kinson, K. "The determination of manganese in iron and steel by atomic absorption spectrophotometry"; Anal Chem Acta 30:483-487; 1964.

2. Allan, J.E. "The determination of iron and manganese by atomic absorption"; Spectrochem Acta 15;800-806; 1959.

3. Langmyhr, F.J. et Paus, P.E. "The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique - Part I: The analysis of silicate rocks"; Anal Chem Acta 43:397-408; 1968; "Part VII: The analysis of iron ores and slags"; ibid. 45:157-162; 1969.

4. Barnett, W.B. "Acid interferences in atomic absorption spectrometry"; Anal Chem 44:695-698; 1972.

DOSAGE DU MERCURE DANS LES MINERAIS ET PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE À VAPEUR FROIDE

PRINCIPE

On dose le mercure en mesurant l'absorbance à 253,7 nm de la vapeur produite après réduction du mercure (II) à l'état élémentaire par le chlorure stanneux dans un milieu d'acide chlorhydrique-acide nitrique dilué (1).

GÉNÉRALITÉS

On traite l'échantillon aux acides chlorhydrique et nitrique à 40-70°C pour dissoudre les composés de mercure. On dose le mercure de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

Des quantités importantes d'or, de platine et de palladium interfèrent dans cette méthode car ils sont aussi réduits à l'état élémentaire par le chlorure stanneux et forment des amalgames avec le mercure métallique (2,3). Le sélénium et le tellure, qui sont aussi réduits à l'état élémentaire, interfèrent par occlusion du mercure (4,5). Cependant, il est rare de trouver plus que quelques microgrammes de ces éléments dans les sulfures et autres minerais.

Des quantités modérées de silice et de nombreux éléments communs (aluminium, calcium, cadmium, chrome, cuivre, plomb, magnésium, manganèse, nickel, titane, fer et zinc) n'interfèrent pas (5,7). On peut diminuer l'interférence due aux éléments de matrice en faisant décroître leur teneur dans la partie aliquote analysée en diluant de façon convenable la solution d'échantillon et en utilisant la méthode d'ajouts dosés pour doser le mercure (1). Le sulfate de plomb, s'il se trouve en quantité importante, peut entraîner un résultat faible en raison de l'occlusion du mercure qu'il provoque (6).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant environ 0,1 µg/g ou plus de mercure.

APPAREILLAGE

APPAREIL DE DOSAGE DU MERCURE. La figure 1 présente un dispositif-type. Bien que l'on trouve dans le commerce divers types d'appareils spécifiquement conçus pour le dosage du mercure, celui qui est présenté ici est fabriqué par Instrument Laboratory Inc., pour le dosage de l'arsenic, du sélénium et de l'antimoine par la méthode de production d'hydrure gazeux. Le flacon de réduction en verre D mesure environ 130 mm de haut et 40 mm de diamètre et sa capacité est d'à peu près 100 mL. Il est muni d'un robinet à trois voies L qui permet à l'air arrivant en K de contourner le flacon de réduction, ou d'y pénétrer et de balayer la vapeur de mercure réduite et de l'entraîner dans la cuve d'absorption I. Cette cellule qui est munie d'une fenêtre en quartz à chaque extrémité est fixée au-dessus du brûleur du spectrophotomètre d'absorption atomique à l'aide d'une bande adhésive (Remarque 1). Pendant l'opération, elle est chauffée à l'aide d'une ampoule de 60 watts qui est placée à environ 50 mm de sa partie supérieure, ce qui empêche la vapeur d'eau de se condenser à l'intérieur de la cellule. Un robinet simple (2 voies) C permet le lavage automatique du flacon de réduction lorsque le robinet L est en position de contournement du flacon.

MINUTERIE SÉQUENTIELLE Chronomètre.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE MERCURE à 1 000 µg/mL. Dissoudre 0,6770 g de chlorure de mercure pur ($HgCl_2$) (Remarque 2) dans de l'eau contenant 10 mL d'acide nitrique concentré, ajouter 10 mL de solution de dichromate de potassium à 0,83 % et diluer la solution à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution à 10 µg/mL (c.-à-d. 10 000 ng/mL) contenant la même concentration d'acide nitrique et de dichromate de potassium en diluant 10 mL de cette solution mère et 20 mL de chacune des solutions d'acide nitrique concentré et de dichromate de potassium à 0,83 %, à 1 L avec de l'eau. Préparer une solution à 0,1 µg/mL (c.-à-d. 100 ng/mL) en

diluant 10 mL de la solution à 10 µg/mL et 20 mL de chacune des solutions d'acide nitrique concentré et de dichromate de potassium, à 1 L avec de l'eau (Remarque 3).

SOLUTION DE DICHROMATE DE POTASSIUM à 0,83 % *m/V*.

SOLUTION DE CHLORURE STANNEUX à 6 % *m/V*. Dissoudre 6 g de chlorure stanneux dihydraté dans 25 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à 100 mL avec de l'eau. Transvaser la solution dans une bouteille en verre brun et couvrir celle-ci à l'aide d'un capuchon en plastique opaque percé d'un trou pour recevoir une pipette graduée de 2 mL. Lorsqu'on ne se sert pas de la solution, boucher le trou à l'aide d'un bouchon en plastique. Conserver la solution dans le noir. Préparer une solution fraîche tous les deux jours.

SOLUTION D'ACIDE NITRIQUE-DICHROMATE DE POTASSIUM à respectivement 2 % *V/V* et 0,017 % *m/V*. Diluer des quantités de 20 mL d'acide nitrique concentré et de solution de dichromate de potassium à 0,83 % à 1 L avec de l'eau.

ACIDE NITRIQUE à 10 % *V/V*.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Ajouter des portions de 2 ml d'acide nitrique concentré et de solution de dichromate de potassium à 0,83 % dans sept flacons volumétriques de 100 ml; puis, à l'aide d'une burette, ajouter

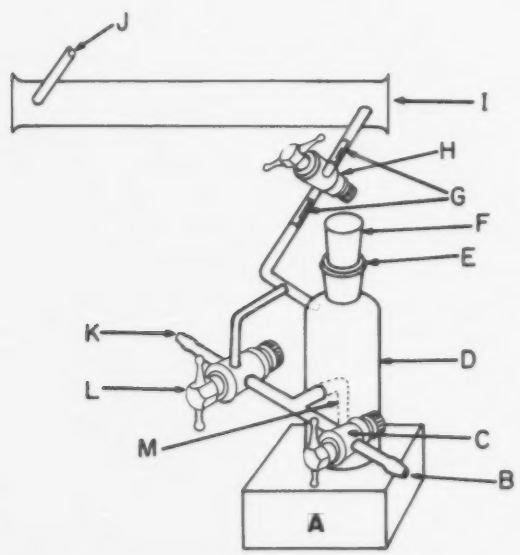

Fig. 1 - Appareil de dosage du mercure

A - Agitateur magnétique
B - Sortie de vidange du flacon de réduction reliée par un tube de tygon à une bouteille
C - Robinet à deux voies
D - Flacon de réduction contenant des agitateurs magnétiques revêtus de Téflon
E - Entrée de l'échantillon
F - Bouchon en caoutchouc
G - Tube en tygon
H - Robinet
I - Cuve d'absorption - 18 x 1 mm, à balayage
J - Tube de sortie de la vapeur
K - Tube d'entrée de l'air relié par un tube en tygon à l'arrivée d'air par un dispositif de contrôle des gaz
L - Robinet à trois voies
M - Tube d'arrivée de l'air dans le flacon de réduction

dans les six premièrs flacons respectivement, 1, 2, 4, 6, 8 et 10 ml de solution étalon de mercure à 0,1 µg ml diluée. Le dernier flacon constitue la solution étalon zéro. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau (Remarques 3 et 4).

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode, on analyse un blanc de réactif en même temps que les échantillons.

Selon la teneur prévue en mercure, placer 0,02-0,2 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 50 mL, couvrir le bécher et ajouter 5 mL d'acide chlrohydrique concentré (Remarque 5). Agiter le bécher pour disperser l'échantillon, puis placer dans un bain-marie à environ 40°C pendant 15 min. Agiter le bécher à plusieurs reprises au cours de la période de chauffage. Laisser refroidir la solution à environ 30°C, puis ajouter 3 mL d'acide nitrique concentré (Remarque 6) et placer le bécher dans le bain-marie (Remarque 7) pendant 15 à 30 min. Enlever le bécher, laisser refroidir la solution à la température ambiante et la transvaser ainsi que toute la matière insoluble présente dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (100-150 mL). Ajouter suffisamment d'acide nitrique concentré, si nécessaire, et de solution de dichromate de potassium à 0,83 % pour qu'il y ait 2 mL de chacun de ces produits dans chaque portion de 100 mL de la solution finale et diluer la solution résultante au volume avec de l'eau.

Fermer le robinet C de l'appareil utilisé pour le dosage du mercure (Fig. 1), ouvrir le robinet H et mettre le robinet L dans la position de dérivation, c'est-à-dire le mettre vertical. Faire passer l'air dans le flacon de réduction D et la cuve d'absorption I selon un débit fixe déterminé à l'avance (Remarques 8 et 9). Transvaser une partie aliquote de 10 mL de la solution d'échantillon (Remarque 10) dans un flacon de réduction, ajouter 2 mL de solution de chlorure stanneux à 6 % et bien fermer le flacon avec le bouchon en caoutchouc F. En même temps, mettre en marche l'agitateur magnétique et la minuterie, après l'avoir réglée sur une période de réduction de 2 min (Remarque 11). Cinq secondes avant la fin de la période de réduction actionner le commutateur de lecture du signal maximal de spectrophotomètre d'absorption atomique (Remarque 1). Continuer de remuer la solution, puis à la fin précise de la période de 2 min, ouvrir le robinet L pour laisser l'air entraîner la vapeur de mercure du flacon de réduction dans la cuve d'absorption I. Après avoir enregistré l'absorbance à 253,7 nm, soutirer la solution d'échantillon du flacon de réduction en ouvrant le robinet C, fermant le robinet H et replaçant le robinet L sur la position de dérivation. Laver le flacon avec environ 100 mL d'eau, puis, les robinets étant dans les positions requises pour l'introduction de la solution d'échantillon, ajouter environ 100 mL d'acide nitrique à 10 % et mélanger la solution pendant environ 2 min (Remarque 12). Soutirer cette solution comme décrit ci-dessus et laver deux fois le récipient de réduction avec des fraction de 100 mL d'eau, puis procéder à la réduction et à la mesure de l'absorbance à l'aide d'une partie aliquote de 10 mL de la solution de blanc. Déterminer les teneurs en mercure, en nanogrammes, du blanc et de la partie aliquote de l'échantillon par comparaison avec les solutions d'étalonnage de teneurs en mercure légèrement supérieure et inférieure (Remarque 13). Corriger le résultat obtenu pour la partie aliquote de la solution échantillon en soustrayant celle que l'on obtient pour la partie aliquote de la solution de blanc.

REMARQUES

1. Si le spectrophotomètre d'absorption atomique n'a pas un mode de lecture du signal maximal, il convient d'utiliser un enregistreur graphique pour mesurer l'absorbance de la vapeur de mercure.
2. On peut aussi utiliser du mercure métallique (0,5000 g) ou de l'oxyde de mercure pure (0,2700 g) dissous dans 20 mL d'acide nitrique à 50 % pour préparer la solution mère. Il convient de faire attention et d'éviter la contamination par le mercure que peuvent causer les ustensiles et l'air ainsi que la poussière du laboratoire. Il faut laver les récipients en verre avec de l'acide nitrique à 50 % et de l'eau avant de les utiliser.

3. On ajoute du dichromate de potassium pour stabiliser les solutions de mercure diluées (3). Cependant, il est recommandé de préparer des solutions diluées fraîches tous les cinq jours.
4. Dix mL des solutions d'étalonnage résultantes contiendront respectivement 10, 20, 40, 60, 80, et 100 ng de mercure.
5. Si l'échantillon contient des carbonates, ajouter l'acide lentement par fractions approximatives de 1 mL afin d'éviter des pertes de l'échantillon causées par l'effervescence.
6. Le chlore libéré par l'addition d'acide nitrique oxyde et dissout tous les sulfures de mercure qui restent.
7. Dans le cas d'échantillons relativement réfractaires, la dissolution des composés de mercure peut être plus complète si le mélange est chauffé à 60-70°C pendant environ 30 min. Cependant, le mercure disparaîtra par volatilisation si la température de la solution approche le point d'ébullition (8). Il faut aussi faire attention à ce que le volume de la solution ne soit pas trop réduit par évaporation, auquel cas il faut diluer la solution à environ 8 mL avec une solution formée de 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et 6 mL d'acide nitrique concentré.
8. Étant donné que la vapeur de mercure réduite n'est pas transférée quantitativement dans la cuve d'absorption au cours de l'étape de balayage, il faut déterminer les conditions optimales de réduction et de dosage du mercure (c.-à-d. du transfert maximal de vapeur de mercure et de la mesure précise de l'absorbance résultante) en utilisant des quantités connues de mercure et, si nécessaire, des solutions d'échantillon types. Au cours de l'analyse subséquente des échantillons, il convient de s'en tenir de façon stricte à ces conditions si l'on veut éviter toute erreur possible. Les paramètres les plus importants sont le volume de la solution, la concentration de la solution de chlorure stanneux, la durée permise de la réduction, l'importance de l'agitation pendant la réduction (Remarque 11) et le débit de l'air pendant l'étape de balayage. Il faut qu'il y ait suffisamment de chlorure stanneux pour réduire le mercure et les autres cations (par exemple le fer (III) et le cuivre (II) dans la solution d'échantillon qui réagissent avec l'étain (II). En présence de ces éléments, il peut prendre un temps plus long pour la réduction complète d'une certaine quantité de mercure qu'en cas d'absence de ces éléments. La sensibilité diminue aussi avec l'augmentation des volumes de la solution étant donné que le mercure réduit maintient l'équilibre entre les phases gazeuse et aqueuse. Cette diminution est suffisamment graduelle pour que l'on puisse utiliser une partie aliquote suffisamment importante de la solution d'échantillon sans qu'il y ait perte notable de sensibilité. Cependant, pour éviter toute erreur, les volumes des solutions d'étalonnage utilisées pour des fins de comparaison devraient être à peu près les mêmes. Le débit de l'air dans le flacon de réduction au cours de l'étape de balayage devrait représenter un équilibre entre le transfert lent et le transfert rapide de vapeur de mercure. Le premier donne des pics larges et, par conséquent, une sensibilité réduite, tandis que le second qui réduit aussi la sensibilité entraîne la dilution de la vapeur de mercure et diminue le temps de séjour dans la cuve d'absorption (6). Il faut aussi choisir le débit de façon à ce qu'il n'y ait pas, au cours de l'étape de balayage, production d'une grande quantité de vapeur d'eau qui serait considérée comme étant de la vapeur de mercure dans la cuve d'absorption (1).

On ne devrait pas balayer avec de l'air le flacon de réduction avant l'addition de la solution de chlorure stanneux à la solution d'échantillon ou à la solution d'étalonnage car il pourrait se produire une réduction préalable et une perte subséquente de mercure (6). Ce phénomène est dû aux composants du tube de plastique utilisé dans

l'appareil (3). La perte de mercure ne se produit pas dans le flacon de réduction ouvert au cours de l'addition de solution de chlorure stanneux en raison de la pression aval exercée par l'air qui entre dans le flacon lorsque le robinet L est dans la position de dérivation.

9. Au cours des opérations préliminaires, après avoir déterminé les conditions optimales (Remarque 8), il est recommandé d'utiliser pendant l'analyse des parties aliquotes de 10 mL des solutions de mercure étalons contenant jusqu'à 1 000 ng de mercure. La courbe d'étalonnage obtenue en reportant les valeurs de mercure en nanogrammes en fonction de l'absorbance peut ensuite servir à l'évaluation de la teneur en mercure de la partie aliquote de la solution échantillon lorsqu'il y a plus de 100 ng, ce qui est avantageux pour une dilution supplémentaire (Remarque 10) (1).

10. La partie aliquote prise pour l'analyse ne doit pas contenir plus d'environ 100 ng de mercure. S'il est nécessaire de procéder à une dilution supplémentaire de l'échantillon, transvaser une partie aliquote convenable de la solution dans un flacon volumétrique de 50 ou 100 mL et la diluer au volume avec une solution d'acide nitrique à 2 % dichromate de potassium à 0,017 %. D'un autre côté, on peut diluer une plus petite partie aliquote (2-5 mL de la solution d'échantillon initiale à 10 mL avec la solution ci-dessus dans le flacon de réduction. Dans les deux cas, la solution de blanc devrait être traitée de la même façon.

11. Pour obtenir des résultats que l'on puisse reproduire, la solution dans le flacon de réduction doit être agitée vigoureusement pendant un temps défini au cours de la période de réduction. On peut utiliser jusqu'à 5 petits agitateurs magnétiques. Il se peut que l'on obtienne un résultat faible par manque d'agitation si les agitateurs se rassemblent à proximité du tube d'arrivée de l'air M dans le flacon de réduction. On peut aussi obtenir des résultats faibles en cas de retard de l'étape de balayage suivant la période de réduction de 2 min (1).

12. Il peut y avoir des effets résiduels si le flacon de réduction n'est pas bien nettoyé avec de l'acide nitrique dilué puis avec de l'eau après chaque dosage (1).

13. Pour vérifier si le résultat obtenu est fiable et si des éléments de matrice ne causent pas d'interférences notables, il est recommandé de répéter l'analyse en utilisant une partie aliquote de 10 mL obtenue après une dilution de la solution échantillon dans un rapport égal au moins à 4, ou une partie aliquote de 2 ou 3 mL de la solution échantillon initiale diluée à 10 mL dans le flacon de réduction comme décrit dans la remarque 10. En cas de confirmation du résultat, on peut conclure que l'effet des éléments de matrice est minime. Si ces éléments causent une interférence, il est recommandé d'appliquer la méthode d'ajouts dosés (p. 22) pour le dosage du mercure (1).

CALCUL

$$\text{Hg } (\mu g/g) = \text{Hg trouvé (ng)} \times 0{,}001 \times \frac{1\ 000}{S}$$

où:

S = masse (mg) de l'échantillon de la partie aliquote prise pour l'analyse.

RÉFÉRENCES

1. Hunt, G.A. "The determination of mercury in sulphide ores, copper and zinc concentrates, baghouse dusts and silicates by cold-vapour atomic-absorption spectrophotometry"; Laboratoire des sciences minérales, Rapport MRP/MSL 79-105 (TR); CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1979.

2. Omang, S.H. et Paus, P.E. "Trace determination of mercury in geological materials by flameless atomic absorption spectroscopy"; Anal Chem Acta 56:393-398; 1971.

3. Koirtyohann, S.R. et Kahlil, M. "Variables in the determination of mercury by cold vapour atomic absorption"; Anal Chem 48:136-139; 1976.

4. Hatch, W.R. et Ott, W.L. "Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry"; ibid. 40:2085-2087; 1968.

5. Ure, A.M. et Shand, C.A. "The determination of mercury in soils and related materials by cold-vapour atomic absorption spectrometry"; Anal Chem Acta 72:63-77; 1974.

6. Robert, R.V.D. "The determination of mercury by cold-vapour atomic-absorption spectrophotometry"; Natl Inst Metall (S Africa) Report 1872; 1977.

7. Yamamoto, Y., Kumamaru, T. et Shiraki, A. "Comparative study of sodium borohydride tablet and tin (II) chloride reducing systems in the determination of mercury by atomic-absorption spectrophotometry"; Z Anal Chem 292:273-277; 1978.

8. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 3:252; 1961.

DOSAGE DU MOLYBDÈNE DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION AVEC α-BENZOÏNOXIME OU EXTRACTION ADDITIONNELLE AVEC LE XANTHATE

PRINCIPE

Le molybdène est séparé des éléments de matrice par extraction de son complexe de α-benzoïnoxime et, si nécessaire, du tungstène co-extrait par extraction sous forme de xanthate. Il est ensuite dosé par absorption atomique à 313,3 nm dans un milieu d'acide chlorhydrique-chlorure d'aluminium dilué dans une flamme d'air-acétylène fortement réductrice (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par l'acide nitrique en présence de brome comme oxydant, et par les acides chlorhydrique et fluorhydrique, et la solution est évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique. Les sels sont dissous dans une solution d'acide tartrique diluée, et l'on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium pour neutraliser l'acide sulfurique en excès et pour dissoudre tout le trioxyde de tungstène hydraté présent. Le molybdène est séparé des éléments de matrice, à l'exception du tungstène, par extraction au chloroforme de son complexe de α-benzoïnoxime dans un milieu d'acide chlorhydrique 1,75 M-acide tartrique 0,132 M. Il est ensuite séparé si nécessaire du tungstène par extraction au chloroforme sous forme de xanthate dans un milieu d'acide chlorhydrique 1,5 M-acide tartrique 0,13 M après extraction des complexes de α-benzoïnoxime au molybdène et au tungstène de la phase chloroformique dans l'hydroxyde d'ammonium concentré. L'extrait de α-benzoïnoxime ou xanthate est traité aux acides nitrique, perchlorique et sulfurique, la solution est évaporée à sec et les sels sont dissous dans de l'hydroxyde d'ammonium dilué. On dose le molybdène de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

La méthode d'extraction du α-benzoïnoxime sépare le molybdène d'un grand nombre d'éléments qui interfèrent dans son dosage dans les flammes d'acétylène-protoxyde d'azote et d'air acétylène (2-5). Seuls le tungstène (VI) (50 % environ de la quantité présente) et peut-être le palladium (II) sont co-extraits dans les conditions employées pour l'extraction du molybdène (1,6,7). On empêche la co-extraction du chrome (VI) et du vanadium (V) en les réduisants à des états d'oxydation inférieurs par du sulfate d'ammonium ferreux avant l'étape d'extraction (7). Bien que le niobium (V) et le zirconium forment des complexes de α-benzoïnoxime qui sont extraits en partie dans un milieu d'acide chlorhydrique dilué, le zirconium n'est pas co-extrait en présence de l'acide tartrique et le niobium forme un composé d'hydrolyse insoluble au cours de l'étape de décomposition de l'échantillon (1). La co-extraction du niobium et du zirconium peut aussi être évitée en les complexant avec de l'acide fluorhydrique (6). Le palladium ne devrait par interférer dans le dosage final du molybdène car on n'en trouve généralement pas des quantités supérieures à quelques microgrammes dans les minerais.

On ne recommande pas une teneur en tungstène supérieure à environ 25 mg pendant l'étape d'extraction de la α-benzoïnoxime car il faut une quantité supplémentaire d'acide tartrique pour le garder en solution, ce qui empêche l'extraction du molybdène. De même, il ne devrait pas y avoir plus d'un gramme d'acide tartrique au cours de l'étape d'extraction du xanthate de molybdène. La présence de quantités modérées de tungstène (par exemple 100 µg/mL) empêche l'absorption du molybdène dans une flamme d'air-acétylène, et il peut y avoir interférence par précipitation dans la solution finale. Cependant, la quantité de tungstène qui est co-extraite sous forme de complexe de α-benzoïnoxime au niveau de 2 mg n'interfère pas dans le dosage du molybdène lorsque la solution de chlorure d'aluminium est ajoutée pour éliminer son effet et si le volume de la solution finale est d'au moins 25 mL. Le tungstène peut précipiter si le volume est inférieur. On évite l'interférence due à l'acide chlorhydrique et à l'aluminium en maintenant les mêmes concentrations

dans l'échantillon et les solutions d'étalonnage (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant environ 0,001 à 2,5 % de molybdène.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE MOLYBDÈNE à 1 000 µg/mL. Dissoudre 1,5000 g de trioxyde de molybdène pur dans 50 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 2 % et diluer la solution à 1 L avec de l'eau. Préparer une solution de 100 µg/mL en diluant 25 mL de cette solution à 250 mL avec de l'eau. Garder cette solution dans des bouteilles en plastique.

SOLUTION D'ALUMINIUM à 1 % *m/V*. Dissoudre 10 g d'aluminium métallique en le chauffant doucement avec 400 mL d'acide chlorhydrique à 50 %. Laisser refroidir la solution et, si nécessaire, la filtrer (papier Whatman n° 42) dans un flacon volumétrique de 1 L contenant 300 mL d'acide chlorhydrique concentré. Diluer la solution résultante au volume avec de l'eau.

SOLUTION DE α-BENZOÏNOXIME à 0,2 % *m/V* dans du chloroforme.

SOLUTION DE XANTHATE ÉTHYLIQUE DE POTASSIUM à 20 % *m/V*. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE SULFATE D'AMMONIUM FERREUX à 10 % *m/V*. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE BROME à 20 % *V/V* dans du tétrachlorure de carbone.

EAU DE BROME

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE à 20 % *m/V*.

SOLUTION DE PHÉNOLPHTALÉINE à 0,2 % *m/V* dans de l'alcool éthylique. Conserver la solution dans un flacon compte-gouttes.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 25 % *V/V*.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 50 % *m/V*.

ACIDE NITRIQUE à 50 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

CHLOROFORME. Qualité "Reagent A.C.S."

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de béchers de 100 mL, ajouter à l'aide d'une burette des fractions appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) de la solution étalon diluée de molybdène à 100 µg/mL ou 1 000 µg/mL (Remarque 1). Ajouter environ 10 gouttes d'acide sulfurique à 50 % dans chacun des béchers et faire évaporer la solution à sec. Laisser refroidir le bécher, rincer les parois avec de l'eau et faire évaporer à nouveau la solution à sec pour assurer l'élimination complète de l'acide sulfurique. Ajouter 1 mL d'hydroxyde d'ammonium à 25 %, une goutte de solution de phénolphtaléine à 0,2 % et 5 mL environ d'eau à chaque bécher et chauffer doucement jusqu'à ce que la solution devienne incolore. Laisser refroidir la solution, ajouter 10 mL de chacune des solutions d'acide chlorhydrique concentré et d'aluminium à 1 % et transvaser les solutions résultantes dans des flacons volumétriques de 100 mL. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau (Remarque 2).

MODES OPÉRATOIRES

Teneur en tungstène de 2 mg au maximum

Placer 0,1 à 1 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à environ 2,5 mg de molybdène dans un bécher en Téflon de 400 mL. Couvrir le bécher et ajouter 20 mL d'acide nitrique à 50 % et 5 mL de solution de brome à 20 % (dans le tétrachlorure de carbone) (Remarques 3 et 4). Laisser reposer la solution pendant environ 10 min puis la chauffer doucement pour enlever le brome et le tétrachlorure de carbone. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et 20 mL d'acide sulfurique à 50 %, puis chauffer jusqu'à ce que cesse l'émission d'oxydes d'azote. Enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau, ajouter

5 mL d'acide fluorhydrique concentré et faire évaporer avec soin la solution à environ 3 mL. Laisser refroidir la solution, ajouter 25 mL d'eau et chauffer pour dissoudre les sels solubles, puis ajouter 10 mL d'eau de brome (Remarque 5) puis chauffer la solution doucement pour enlever le brome en excès.

Ajouter 10 mL de solution d'acide tartrique à 20 % et un petit morceau de papier de tournesol rouge dans la solution résultante, puis ajouter de la solution d'hydroxyde de sodium à 50 % dans des portions d'environ 0,5 mL jusqu'à ce que la solution devienne alcaline ou prenne une couleur acajou selon la quantité de fer présente. Laisser reposer la solution pendant quelques minutes pour assurer la dissolution complète de tout le trioxyde de tungstène présent, puis ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que la solution devienne acide. Ajouter 15 mL en excès et, si nécessaire, filtrer la solution résultante (papier Whatman n° 40) dans un entonnoir à décantation de 250 mL marqué à 100 mL. Laver le bécher et le papier trois fois avec de petites fractions d'eau, puis jeter le papier et le résidu. Ajouter 5 mL de solution de sulfate d'ammonium ferreux à 10 % fraîchement préparé dans l'entonnoir, diluer la solution au volume avec de l'eau et bien mélanger. Ajouter 15 mL de solution de chloroforme α-benzoinoxime à 2 %, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Laisser reposer quelques minutes le temps que les couches se séparent (Remarques 6 et 7), puis soutirer la phase de chloroforme dans un bécher de 150 mL. Extraire la phase aqueuse trois nouvelles fois de la même façon avec des fractions de 15 mL de la solution de chloroforme-α-benzoïnoxime.

Ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50 % aux extraits combinés et chauffer le mélange dans un bain-marie pour enlever le chloroforme. Ajouter 3 mL d'acide perchlorique concentré et 2 mL d'acide sulfurique à 50 %, couvrir le bécher et chauffer la solution jusqu'à ce que cesse l'émission d'oxydes d'azote. Enlever le couvercle et évaporer la solution à sec. Laisser refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution à sec une nouvelle fois pour assurer l'élimination complète de l'acide sulfurique (Remarque 8). Ajouter 1 mL d'hydroxyde d'ammonium à 25 % (Remarque 9), une goutte de solution de phénolphtaléine à 2 % et 3 mL environ d'eau, puis chauffer la solution doucement jusqu'à ce qu'elle devienne incolore (Remarque 10). Selon la teneur prévue en molybdène, ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour qu'il y ait 1 mL dans chaque portion de 10 mL de la solution finale, puis ajouter le même volume de la solution d'aluminium à 1 %. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (10-100 mL) et la diluer au volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance de la solution résultante à 313,3 nm dans une flamme d'air-acétylène fortement réductrice (Remarque 11). Déterminer la teneur en molybdène de la solution par comparaison avec les solutions d'étalonnage de concentrations en molybdène légèrement supérieure et inférieure.

Teneur en tungstène d'environ 2 à 25 mg

Recueillir les extraits de chloroforme α-benzoïnoxime (Remarque 12) obtenus après l'extraction du molybdène comme décrit ci-dessus dans un entonnoir à décantation de 125 mL (Remarque 13), puis ajouter 10 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 4 min. Laisser reposer pendant environ 5 min le temps que les couches se séparent, puis soutirer et jeter la couche de chloroforme. Ajouter successivement 5 mL de solution d'acide tartrique à 20 %, 20 mL d'eau et 15 mL d'acide chlorhydrique concentré. Faire partir les fumées de chlorure d'ammonium de l'entonnoir et laisser refroidir la solution à température ambiante. Ajouter 2 mL de solution de xanthate éthylique de potassium et bien mélanger la solution. Laisser reposer pendant environ 1 min pour permettre la formation du complexe pourpre de xanthate de molybdène, puis ajouter 10 mL de chloroforme et agiter l'entonnoir pendant 1 min. Laisser reposer quelques minutes pour que les couches se séparent, puis soutirer la phase de chloroforme dans un bécher de 150 mL. Extraire la phase aqueuse trois fois supplémentaires de la même façon avec des fractions de 10, 5 et 5 mL de chloroforme et 1, 0,5 et 0,5 mL de

solution de xanthate (Remarque 15). Ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50 % aux extraits combinés et chauffer le mélange au bain-marie pour éliminer le chloroforme. Ajouter 3 mL d'acide perchlorique concentré et 2 mL d'acide sulfurique à 50 %, évaporer la solution à sec, dissoudre les sels dans de l'hydroxyde d'ammonium à 25 % (Remarque 10) et doser le molybdène comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. Une teneur de 0,5 à 30 µg/mL est généralement d'un bon ordre de grandeur.
2. Les solutions d'étalonnage devraient être préparées fraîches chaque jour car elles perdent leur stabilité.
3. L'addition de la solution de tétrachlorure de carbone-brome n'est pas nécessaire si l'échantillon ne contient pas de sulfures.
4. Pour les échantillons à forte teneur en molybdène, on peut prendre jusqu'à 1 g (teneur maximale en tungstène de 25 mg) si la solution obtenue finalement après l'addition de 15 mL d'acide chlorhydrique concentré est diluée à 100 mL avec de l'eau. Une partie aliquote appropriée de la solution résultante (à laquelle on a ajouté le volume recommandé de solution de sulfate d'ammonium ferreux) peut être ensuite diluée à environ 100 mL dans l'entonnoir à décantation avec une solution d'acide chlorhydrique à 15 %-acide tartrique à 2 % avant l'extraction de la α-benzoïnoxime.
5. On ajoute de l'eau de brome pour s'assurer que tout le molybdène soit présent sous la forme hexavalente nécessaire à son extraction par la α-benzoïnoxime.
6. Les complexes de molybdène et de tungstène à la α-benzoïnoxime ne sont pas très solubles dans le chloroforme. Si ces éléments sont présents en quantités de l'ordre de quelques milligrammes, la phase de chloroforme sera trouble ou contiendra des matières blanches en suspension. Il ne se produit cependant pas d'interférence au niveau de la séparation quantitative du molybdène.
7. Si la teneur en molybdène de l'échantillon est si faible que la solution finale doit être diluée à 10 mL avant le dosage du molybdène, la quantité de tungstène co-extraite au niveau de 2 mg peut interférer en précipitant dans la solution finale. Dans ce cas, il est recommandé de réextraire le molybdène de la phase de chloroforme et de le séparer du tungstène co-extrait par extration au xanthate comme décrit dans la méthode suivante.
8. Si la teneur en tungstène de l'échantillon est inconnue, sa présence sera indiquée à ce point (voir aussi remarque 12) par du trioxyde de tungstène insoluble de couleur jaune. S'il y en a une certaine quantité, ajouter 0,5 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer la solution à sec une nouvelle fois. Ajouter environ 25 mL d'eau, 5 mL de solution d'acide tartrique à 29 % et une goutte de solution de phénolphtaléine à 0,2 %, puis, goutte à goutte, suffisamment de solution d'hydroxyde de sodium à 50 % pour que la solution devienne alcaline. Ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que la solution devienne acide, puis 6 mL en excès et transvaser la solution dans un entonnoir à décantation de 125 mL marqué à 150 mL. Diluer la solution résultante à la marque avec de l'eau et procéder à la séparation du molybdène par extraction sous forme de xanthate.
9. L'hydroxyde d'ammonium sert à convertir le tungstène en tungstate d'ammonium soluble.
10. On peut déterminer spectrophotométriquement environ 10-400 µg de molybdène à ce niveau par la méthode au thiocyanate (p.164). En présence de plus de 400 µg, transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 50 mL et la diluer au volume avec de l'eau. Utiliser une partie aliquote convenable (jusqu'à 20 mL) de la solution résultante pour le dosage de molybdène.
11. Il est nécessaire d'utiliser une flamme d'air-acétylène riche en combustible, très lumineuse et fortement réductrice pour obtenir la sensibilité la plus élevée au molybdène. La hauteur à laquelle le faisceau

provenant de la lampe à cathode creuse passe dans la flamme est aussi très importante (2,5). En conséquence, après que tous les paramètres instrumentaux ont été réglés, il convient d'ajuster le débit d'acétylène et la hauteur du brûleur pour donner l'absorbance maximale tandis qu'une solution qui contient le molybdène est aspirée dans la flamme. On recommande d'opérer à l'expansion d'échelle d'environ cinq fois pour le dosage d'à peu près 3 µg/mL ou moins de molybdène.

2. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de tungstène, le quatrième extrait sera encore trouble.

13. Il faut bien vider l'entonnoir à décantation après lavage pour éviter la dilution de l'hydroxyde d'ammonium concentré utilisé pour l'extraction suivante de molybdène.

14. La solution de xanthate doit être ajoutée à l'aide d'une pipette à bulbe de succion ou d'un compte-gouttes médical gradué ou marqué, et l'extraction doit être effectuée dans une hotte. L'exposition prolongée aux vapeurs de xanthate peut produire une réaction allergique.

15. Une extraction en quatre étapes avec un volume total de 4 mL de solution de xanthate éthylique de potassium à 20 % suffit généralement à la séparation de jusqu'à 2,5 mg de molybdène. Cependant, si la phase aqueuse est toujours rose après la quatrième addition de xanthate, poursuivre l'extraction en utilisant des fractions de 5 mL de solution de xanthate jusqu'à ce que les phases aqueuse et de chloroforme deviennent incolores.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être utilisée pour le dosage du molybdène dans le fer et l'acier (1).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Determination of molybdenum in ores, iron and steel by atomic-absorption spectrophotometry after separation by α-benzoinoxime extraction or further xanthate extraction"; Talanta; 2:79-84; 1980.

2. David, D.J. "The determination of molybdenum by atomic-absorption spectrophotometry"; Analyst 86:730-740; 1961.

3. Mostyn, R.A. et Cunningham, A.F. "Determination of molybdenum in ferrous alloys by atomic-absorption spectrometry"; Anal Chem 38: 121-123; 1966.

4. Ramakrishna, T.V., West, P.W. et Robinson, J.W. "The determination of molybdenum by atomic-absorption spectroscopy"; Anal Chem Acta; 44:437-439; 1969.

5. Purushottam, A., Naidu, P.P. et Lal, S.S. "Determination of molybdenum by atomic-absorption spectrophotometry"; Talanta; 19:1193-1198; 1972.

6. Wish, L. "Quantitative radiochemical determination of molybdenum-99 solvent extraction"; Anal Chem 34:625-627; 1962.

7. Peng, P.Y. et Sandell, E.B. "Simultaneous spectrophotometric determination of tungsten and molybdenum with thiocyanate after α-benzoinoxime extraction"; Anal Chem Acta; 29:325-334; 1963.

DOSAGE DU POTASSIUM ET DU SODIUM DANS LES ROCHES ET LES MINÉRAUX SILICATÉS SOLUBLES DANS LES ACIDES, L'ARGILE, LE SCHISTE ARGILEUX, ET LES MINERAIS DE FER, DE CUIVRE, DE NICKEL, DE TITANE, DE MOLYBDÈNE, DE NIOBIUM, DE TANTALE ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE DU TAMPON SPECTRAL

PRINCIPE

Le potassium et le sodium sont dosés, soit par absorption atomique, soit par photométrie de flamme, respectivement à 766,5 et 589,0 nm, dans une flamme d'air-acétylène légèrement oxydante, après séparation appropriée des éléments de matrice, après addition d'une solution à forte teneur en fer, aluminium, calcium et magnésium, à la solution d'échantillon et aux solutions d'étalonnage (1).

GÉNÉRALITÉS

Les roches et les minéraux silicatés, l'argile et le schiste sont décomposés par les acides perchlorique, chlorhydrique, fluorhydrique et sulfurique et la solution est évaporée à sec. On dissout les sels dans de l'acide chlorhydrique dilué. On dose le sodium et le potassium contenus dans le filtrat obtenu.

Les minerais de fer, de cuivre et de nickel et leurs produits de traitement sont décomposés par les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et sulfurique. On évapore la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique; on sépare à la fin le fer, le cuivre et le nickel du sodium et du potassium, par électrolyse sur cathode de mercure. On décompose de la même façon les minerais de titane, de molybdène, de niobium, de tantale et leurs produits de traitement. Le titane et le molybdène sont séparés par extraction au chloroforme de leurs complexes avec le cupferron, tandis que le niobium et le tantale sont enlevés par précipitation hydrolytique de leurs oxydes hydratés. On dose en dernier lieu le sodium et le potassium contenus dans les solutions obtenues.

INTERFÉRENCES

Si les éléments de matrice (fer, aluminium, calcium et magnésium) qui se trouvent normalement dans les minerais, les roches silicatées et autres matières, sont présents en grandes quantités, ils suppriment généralement l'émission et l'absorption du sodium et du potassium (1,2). On diminue l'interférence due à ces éléments en ajoutant des quantités identiques d'une solution à forte teneur en fer, aluminium, calcium et magnésium, tant à la solution de prise qu'aux solutions d'étalonnage. On élimine des interférences analogues dues à d'autres éléments de matrice (cuivre, nickel, titane, molybdène, niobium et tantale par exemple) présents dans les échantillons de minerais et de produits de traitement, en séparant ces éléments du sodium et du potassium par les métnodes décrites dans le paragraphe "Généralités".

On compense les interférences d'ionisation dues au lithium, au rubidium et au césium et les interférences d'ionisation mutuelles du potassium dans le dosage du sodium et réciproquement (1,3,5) en ajoutant ces éléments aux solutions d'étalonnage en quantités voisines de celles que contient la solution d'échantillon finale.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode convient aux échantillons contenant 0,01 % environ ou plus de sodium et potassium.

APPAREILLAGE

CATHODE DE MERCURE

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE SODIUM à 1 000 µg/mL. Dissoudre 1,2709 g de chlorure de sodium (séché à 125°C pendant 1 à 2 heures) dans de l'eau et diluer à 500 mL. Diluer 50 mL de cette solution mère jusqu'à 500 mL avec de l'eau. Conserver la solution mère et la solution diluée à 100 µg/mL dans des flacons en plastique (Remarque 1).

SOLUTION ÉTALON DE POTASSIUM à 1 000 µg/mL. Dissoudre 0,9534 g de chlorure de potassium (séché à

125°C pendant 1 à 2 heures) dans de l'eau, et compléter jusqu'à 500 mL. Préparer une solution à 100 µg/mL tel que décrit précédemment et conserver la solution mère et la solution diluée dans des flacons en plastique.

SOLUTION ÉTALON DE SODIUM ET DE POTASSIUM à 100 µg/mL. Placer des parties aliquotes de 50 mL des solutions mères de sodium et de potassium, dans un flacon volumétrique de 500 mL. Diluer au volume avec de l'eau et conserver dans un flacon en plastique.

SOLUTION DE TAMPON SPECTRAL. Dissoudre 86,9 g de nitrate d'aluminium non anhydraté [$Al(NO_3)_3.9H_2O$] 22,6 g de nitrate ferrique [$Fe(NO_3)_3.9H_2O$] et 22,6 g de chlorure de magnésium hexahydraté ($MgCl_2.6H_2O$) dans environ 150 mL d'eau (Remarque 2). Placer 7,8 g de carbonate de calcium dans un bécher de 400 mL, ajouter environ 200 mL d'eau, puis couvrir le bécher et ajouter 18 mL d'acide chlorhydrique concentré par petites portions. Après la décomposition complète du carbonate, bouillir la solution à feu doux pour chasser le dioxyde de carbone et refroidir à la température ambiante. Filtrer les deux solutions (papier filtre Whatman n° 541) dans un flacon volumétrique de 500 mL, compléter le volume avec de l'eau, mélanger et conserver dans un flacon en plastique.

SOLUTION DE CUPFERRON à 9 % *m/V*. Utiliser une solution fraîchement préparée et filtrer la solution si nécessaire.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*. Conserver dans un flacon en plastique.

CHLOROFORME. Qualité Reagent A.C.S.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Placer 4 mL de la solution de tampon spectral dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL; puis, avec une burette, ajouter les portions convenables (y compris une nulle, pour étalon zéro) des solutions étalons de sodium et de potassium diluées à 100 µg/mL ou de la solution mixte, en fonction des concentrations approximatives de sodium et de potassium dans la solution d'échantillon à analyser (Remarque 3). Diluer chaque solution au volume avec de l'eau (Remarque 4). À préparer selon les besoins (Remarque 5).

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces méthodes, on analyse un blanc de réactif avec les échantillons.

A - Roches et minéraux silicatés, argile et schiste

Placer 0,25 à 0,5 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 6) selon la teneur présumée en sodium et en potassium dans une capsule de 100 mL en platine (Remarque 7). Ajouter 5 mL d'acide perchlorique concentré (Remarque 8), bien mélanger et évaporer le mélange à sec. Ajouter des volumes de 5 mL d'acide sulfurique à 50 %, des acides chlorhydrique et fluorhydrique concentrés et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, ajouter 5 mL d'eau et des volumes de 5 mL des acides fluorhydrique et chlorhydrique concentrés. Évaporer de nouveau la solution jusqu'aux fumées et, si nécessaire, répéter les opérations depuis l'addition de l'eau et des acides jusqu'à la décomposition complète de l'échantillon. Refroidir, rincer à l'eau les parois du creuset, et évaporer la solution à sec. Refroidir, ajouter environ 25 mL d'eau et 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré (Remarque 9) et chauffer à feu doux jusqu'à ce que la solution devienne claire. Transvaser la solution obtenue (Remarque 7) dans un bécher de 400 mL, filtrer (papier filtre Whatman n° 40) (Remarque 10) dans un flacon volumétrique de 250 mL, diluer au trait de jauge avec de l'eau (Remarques 11 et 12)

Transvaser des parties aliquotes de 5 à 50 mL de la solution d'échantillon et une partie aliquote de 50 mL de blanc (Remarque 13) dans des flacons volumétriques particuliers de 100 mL. Ajouter 4 mL de la solution de tampon spectral, diluer au volume avec de l'eau. Mesurer les absorbances ou les émissions du sodium et du potassium dans les solutions obtenues, respectivement à 589,0 et 766,5 nm, dans une flamme d'air-

acétylène légèrement oxydante. Déterminer la teneur en sodium et en potassium des parties aliquotes de blanc et de solution d'échantillon par comparaison avec des solutions étalons de sodium et de potassium de concentrations légèrement supérieure et inférieure (Remarques 3 et 14). Corriger les concentrations finales du sodium et du potassium dans la solution d'échantillon en soustrayant celles du blanc de réactif.

B - Minerais de fer, cuivre et nickel et leurs produits de traitement

Placer 0,25 à 0,5 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 250 mL en Téflon et ajouter 12 mL d'acide sulfurique à 50 % et des volumes de 5 mL des acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique concentrés. Placer un couvercle en Téflon sur le bécher, chauffer doucement pendant environ 15 min, puis retirer le couvercle et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, ajouter 5 mL d'eau et des volumes de 5 mL des acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique concentrés. Évaporer de nouveau la solution jusqu'aux fumées et, si nécessaire, répéter les opérations depuis l'addition de l'eau et des acides jusqu'à la décomposition complète de l'échantillon. Refroidir, rincer à l'eau les parois du bécher et évaporer de nouveau la solution jusqu'aux fumées. Répéter les étapes de rinçage et d'évaporation deux fois de plus pour assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique. Refroidir, ajouter environ 50 mL d'eau et chauffer à feu doux jusqu'à ce que la solution devienne claire.

Transvaser la solution dans une cuve à cathode de mercure, diluer à 250 mL environ avec de l'eau et électrolyser la solution pendant 1 heure avec un courant d'environ 10 ampères. Filtrer l'électrolyte (papier Whatman n° 541) dans un bécher de 400 mL en pyrex et évaporer à sec. Ajouter environ 50 mL d'eau et 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un flacon volumétrique de 250 mL, diluer au volume avec de l'eau et procéder au dosage du potassium et du sodium tel que décrit précédemment.

C - Minerais de titane et de molybdène et leurs produits de traitement

Décomposer 0,25 à 0,5 g d'échantillon selon la méthode décrite dans le mode opératoire B, en utilisant 22 mL d'acide sulfurique à 50 % au lieu de 12 mL. Évaporer 3 ou 4 fois la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique pour assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique, puis ajouter environ 50 mL d'eau et chauffer à feu doux jusqu'à ce que la solution devienne claire (Remarque 15).

Transvaser la solution obtenue dans un entonnoir à décantation de 500 mL, diluer jusqu'à 100 mL environ avec de l'eau, et refroidir jusqu'à 10°C environ dans un bain de glace. Ajouter une solution froide de cupferron à 9 % (Remarque 16) en quantité suffisante pour précipiter le fer et le titane ou le molybdène, puis fermer l'entonnoir et extraire les cupferrates par agitation une minute chaque fois, avec deux portions de 50 mL de chloroforme, puis trois portions ou plus de 25 mL, jusqu'à ce que la couche organique devienne incolore (Remarque 17). Jeter chaque fois la couche organique.

Transvaser la phase aqueuse dans un bécher de 400 mL en pyrex, chauffer à feu doux pour éliminer le chloroforme résiduel, puis évaporer la solution jusqu'à 50 mL environ. Couvrir le bécher, ajouter des volumes de 10 mL des acides nitrique et chlorhydrique concentrés et 3 mL d'acide perchlorique concentré. Bouillir la solution pendant 20 à 30 minutes pour détruire les substances organiques, puis évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Si des substances organiques demeurent, répéter le traitement aux acides nitrique, perchlorique et chlorhydrique puis évaporer la solution à sec. Ajouter environ 50 mL d'eau et 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré, et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Filtrer la solution dans un flacon volumétrique de 250 mL, compléter au volume avec de l'eau et procéder au dosage du sodium et du potassium tel que décrit dans le mode opératoire A.

D - Minéraux et minerais de niobium et de tantale et leurs produits de traitement

Décomposer 0,1 à 0,2 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 18) selon la méthode décrite dans le mode opératoire B (Remarque 19), en utilisant un bécher de 400 mL en Téflon. Après élimination complète de l'acide fluorhydrique, évaporer la solution jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'environ 2 à 3 mL d'acide sulfurique (Remarque 20). Refroidir et ajouter environ 200 mL d'eau; couvrir le bécher et bouillir la solution pendant 30 min environ pour précipiter les oxydes hydratés de niobium ou de tantale.

Filtrer la solution chaude (papier filtre Whatman n° 42) dans un bécher de 400 mL en pyrex et bien rincer le bécher, le papier et le précipité avec de l'eau chaude (Remarque 21). Jeter le papier et le précipité. Évaporer (Remarque 22) le filtrat, à sec, ajouter environ 30 mL d'eau et 2 gouttes d'acide chlorhydrique concentré et chauffer pour dissoudre les sels. Filtrer la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 100 mL, diluer au volume avec de l'eau et procéder au dosage du sodium et du potassium tel que décrit dans le mode opératoire A.

REMARQUES

1. Les solutions étalons de sodium et de potassium ainsi que les autres solutions utilisées dans la présente méthode devraient être conservées dans des flacons en plastique pour éviter leur contamination par les métaux alcalins, le sodium en particulier, provenant des récipients en verre. On recommande d'utiliser des flacons volumétriques en plastique si possible.
2. On ne devrait pas utiliser de réactifs à forte teneur en sodium et potassium pour la préparation de la solution de tampon spectral.
3. Le sodium interfère dans le dosage du potassium et vice-versa, lorsqu'ils sont déterminés par absorption atomique et, surtout, par photométrie de flamme, en particulier dans les flammes très chaudes. On ne devrait employer des solutions d'étalonnage à teneurs égales en sodium et en potassium que pour l'analyse d'échantillons contenant des concentrations presques égales (± 5 µg/mL) des deux éléments. Pour une analyse précise, on devrait effectuer une estimation préalable de la teneur en sodium et en potassium de la solution diluée finale de l'échantillon, en utilisant les solutions étalons appropriées, contenant la solution de tampon spectral, et des quantités égales de sodium et de potassium. Enfin, on devrait préparer des solutions étalons appropriées: aux solutions étalons de sodium, on ajoute la quantité équivalente de potassium présent dans la solution diluée d'échantillon et vice-versa; ces solutions servent à l'analyse de la solution d'échantillon.
4. Les concentrations approximatives des éléments du tampon spectral dans les solutions obtenues sont de 500 µg/mL pour l'aluminium et de 250 µg/mL pour le fer, le calcium et le le magnésium respectivement.
5. Les solutions étalons devraient être préparées chaque jour, car après un jour dans le récipient, il se produit une hydrolyse du fer et de l'aluminium et une contamination des solutions par les métaux alcalins provenant du verre.
6. Ce mode opératoire s'applique à toutes les matières silicatées solubles dans les acides (granite, feldsphath, mica, quartzite, grès, sable siliceux, spodumène, lépidolite, chlorito-schiste, serpentinite et syénite à néphéline par exemple) exception faite des matières à fortes teneurs en phosphore. Des échantillons contenant des quantités élevées de phosphore (roches phosphatées par exemple) peuvent être analysés par la méthode de J. Lawrence Smith modifiée (p. 81) . On peut également analyser la pollucite en suivant le mode opératoire A, à condition que les teneurs en rubidium et en césium soient connues et qu'on ajoute des quantités exactes de ces éléments aux solutions d'étalonnage (1).
7. Afin d'éviter toute contamination de la solution d'échantillon subséquente par le sodium

des mains, on devrait manipuler la capsule de platine pendant toutes les phases des opérations avec des pinces propres.

8. Si l'échantillon contient des carbonates, l'humidifier avec environ 10 mL d'eau, couvrir et ajouter l'acide perchlorique par petites portions. Après décomposition complète des carbonates, procéder tel que décrit.
9. La teneur en acide de la solution échantillon devrait être minimale, car des quantités élevées d'acide suppriment l'absorption et l'émission du sodium et du potassium (1,3).
10. Il est recommandé de filtrer la solution échantillon pour assurer l'élimination complète de toutes les traces des matières solides qui pourraient obstruer le tube du nébuliseur pendant l'analyse subséquente.
11. Il est préférable de doser le potassium et le sodium de la solution le jour même de sa préparation, pour éviter qu'elle ne soit contaminée par les métaux alcalins du verre (Remarque 5). Si un délai est nécessaire, transvaser la solution dans un flacon en plastique.
12. On peut utiliser la solution échantillon pour doser le calcium et le magnésium par absorption atomique (p. 3) et aussi pour le dosage du lithium, soit par la méthode précédente, soit par photométrie de flamme, après séparation préalable des éléments abondants d'une partie aliquote convenable (100 mL) de la solution, par la méthode au carbonate basique de plomb. (p. 59).
13. Pour plus de précision dans le dosage du sodium et du potassium contenus dans le blanc de réactif, on devrait utiliser la plus grande partie aliquote possible de la solution (ou la solution initiale après addition de 10 mL de la solution de tampon spectral et dilution au volume) pour les mesures subséquentes.
14. Si l'échantillon contient des quantités modérées de lithium (c.-à-d. supérieures à teneur en sodium ou potassium), ou de rubidium ou de césium, il faut ajouter des quantités équivalentes de ces éléments aux solutions d'étalonnage.
15. Si l'échantillon est un minerai de wulfénite ou un produit de son traitement, on peut éliminer à ce stade tout le sulfate de plomb présent en filtrant la solution dans l'entonnoir à décantation.
16. Environ 2 à 2,5 mL de solution de cupferron à 9 % suffisent ordinairement pour complexer 10 mg d'ion métallique. Pour vérifier si la précipitation est complète, effectuer deux extractions au chloroforme puis ajouter 1 à 2 mL de solution de cupferron. Si la précipitation est complète, il se forme un précipité blanc transitoire dû à la présence d'un excès de cupferron.
17. La méthode d'extraction au cupferron-chloroforme peut aussi être utilisée pour la séparation de quantités élevées de fer des solutions des minerais de fer et leurs produits de traitement. Cependant, il est recommandé d'utiliser le mode opératoire B pour l'analyse de ces matières, car la méthode de séparation sur cathode de mercure conduit à une concentration de blanc de réactif plus faible que la valeur trouvée par la méthode d'extraction au cupferron-chloroforme.
18. Il est recommandé de ne décomposer qu'une petite quantité d'échantillon car la filtration de quantités élevées d'oxydes hydratés de niobium et de tantale est lente.
19. Il peut être nécessaire de répéter le traitement de l'échantillon par les acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique pour obtenir une décomposition complète.
20. Si, par mégarde, la solution de prise a été évaporée à sec, ajouter 1 à 2 mL d'acide fluorhydrique concentré et 6 à 7 mL d'acide sulfurique à 50 %. Évaporer 3 ou 4 fois la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique pour assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique, puis procéder tel que décrit.
21. Si on laisse refroidir de façon appréciable la solution pendant la filtration, ou si on lave le précipité avec de l'eau froide, il

se produit une peptisation des oxydes hydratés.

22. Si la précipitation initiale du niobium et du tantale était incomplète, et s'il se produit une hydrolyse additionnelle pendant l'évaporation du filtrat, filtrer de nouveau la solution puis procéder tel que décrit.

CALCULS

$\% Na_2O = 1,348 \times \% Na$

$\% K_2O = 1,205 \times \% K$

AUTRES APPLICATIONS

On peut utiliser la méthode décrite dans le mode opératoire A pour doser le sodium et le potassium dans les matériaux céramiques (argile à silex et brique réfractaire par exemple) le verre, l'amiante, la cryolite et la cendre de charbon et de bois. Le mode opératoire D s'applique aux fluoro-et-chloro-titanes (1) alcalins.

RÉFÉRENCES

1. Penner (Donaldson), E.M. et Inman, W.R. "Flame photometric methods used in the Mineral Sciences Division"; Bulletin TB 24 de la Division des sciences minérales; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1961.

2. Elwell, W.T. et Gidley, J.A.F. "Atomic absorption spectrophotometry"; New York, MacMillan; 25-36; 1962.

3. Malmstadt, H.V. et Chambers, W.E. "Precision null-point atomic absorption spectrochemical analysis"; Anal Chem 32:225-232; 1960.

4. Baker, C.A. et Garton, F.W.J. "A Study of interferences in emission and absorption flame photometry"; At Energy Res Estab (GT Britain) Report AERE-R-3490; 1961.

5. Sanui, H. et Pace, N. "Application of atomic absorption in the study of Na, K, Mg and Ca binding by cellular membranes"; Appl Spectrosc 20:135-141; 1966

DOSAGE DU POTASSIUM ET DU SODIUM DANS LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS (RÉFRACTAIRES ET SOLUBLES DANS LES ACIDES), LES ROCHES CARBONATÉES, L'ARGILE, LE SCHISTE ARGILEUX, LES ROCHES PHOSPHATÉES, LA DISTHÈNE ET LA BAUXITE PAR LA MÉTHODE DE J. LAWRENCE SMITH MODIFIÉE

PRINCIPE

Cette méthode (1), qui est une variante de celle de Biffen (2), suppose une décomposition de l'échantillon par la méthode de J. Lawrence Smith. Le potassium et le sodium sont dosés soit par absorption atomique, soit par photométrie de flamme respectivement à 766,5 et 589,0 nm, dans une flamme d'air-acétylène légèrement oxydante après extraction de leurs chlorures du produit fritté avec de l'eau.

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est chauffé avec un mélange de carbonate de calcium et de chlorure d'ammonium pour transformer le sodium et le potassium en chlorures solubles. La masse frittée est traitée par digestion dans l'eau chaude et l'oxyde de calcium formé ainsi que les divers éléments de matrice (silicium, aluminium, fer, magnésium, beryllium, titane, manganèse, baryum et phosphate), qui sont retenus dans le précipité sous forme d'oxydes insolubles et de silicates et aluminates complexes, sont éliminés par filtration. On dose en dernier lieu le sodium et le potassium du filtrat obtenu.

INTERFÉRENCES

Le lithium, le rubidium, le césium et le calcium ne sont pas séparés par filtration de la solution aqueuse obtenue après digestion dans l'eau du produit fritté (3). Ces éléments interfèrent dans le dosage du sodium et du potassium tant par absorption atomique que par photométrie de flamme en augmentant leur absorption et leur émission (1,4-6). L'interférence due au calcium et l'erreur résultant de la présence de faibles quantités de métaux alcalins dans le carbonate de calcium et le chlorure d'ammonium utilisés pour la décomposition de l'échantillon sont compensées par l'addition de portions identiques d'un blanc de réactif aux solutions d'étalonnage (1).

L'interférence d'ionisation due au lithium, au rubidium et au césium et l'interférence d'ionisation mutuelle créée par le potassium pendant le dosage du sodium et vice-versa sont compensées par l'addition de ces éléments aux solutions d'étalonnage, en quantités approximatives voisines de celles qui contient la solution d'échantillon finale.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode convient à l'analyse des échantillons contenant 0,01 % environ ou plus de sodium et de potassium.

RÉACTIFS

SOLUTIONS ÉTALONS DE SODIUM, DE POTASSIUM ET DE SODIUM ET DE POTASSIUM COMBINÉS à 100 µg/mL. Elles sont préparées tel que décrit dans la méthode du tampon spectral pour le potassium et le sodium. (p.71).

SOLUTION D'INDICATEUR ROUGE DE MÉTHYLE à 0,1 % *m/V* dans de l'alcool éthylique. Conserver dans un flacon compte-gouttes.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Placer 5 g de carbonate de calcium (à faible teneur en métaux alcalins) et 0,5 g de chlorure d'ammonium sur une feuille de papier glacé d'environ 150 mm^2, bien mélanger avec une spatule, puis à l'aide d'une brosse, verser le mélange dans un creuset de 30 mL en platine (Remarque 1). Couvrir le creuset et le placer dans un trou percé dans une feuille épaisse d'amiante de 150 mm^2 de sorte qu'au moins le tiers de sa hauteur dépasse le dessus de la feuille (Remarque 2). Chauffer le mélange à basse température à l'aide d'un bec Bunsen pendant 15 min environ ou jusqu'à disparition de toute odeur d'ammoniac (Remarque 3), puis augmenter graduellement la température jusqu'à la pleine capacité du brûleur et

garder cette température pendant 45 min. Refroidir, enlever le couvercle et rincer l'extérieur du creuset avec de l'eau (Remarque 4). Placer le creuset dans un bécher de 600 mL en Téflon ou en acier inoxydable (Remarque 5) et ajouter suffisamment d'eau pour couvrir le creuset. Placer un couvercle en Téflon ou en acier sur le bécher et chauffer la solution à feu doux pendant une heure environ, puis enlever le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau.

Évaporer la solution jusqu'à 150 mL environ, puis filtrer (papier filtre Whatman n° 40) dans un flacon volumétrique de 250 mL. À l'aide d'une baguette de verre de gros diamètre, briser tout fragment restant dans le bécher. Avec un jet d'eau chaude, transvaser le précipité restant dans le bécher vers le filtre bien laver le papier et le précipité à l'eau chaude. Jeter le précipité; ajouter une goutte de solution de rouge de méthyle à 0,1 % au filtrat puis le neutraliser par addition goutte à goutte d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que la solution vire légèrement au rose. Refroidir la solution obtenue à la température ambiante, diluer au volume avec de l'eau (Remarque 6).

À un nombre approprié de flacons volumétriques de 100 mL et selon la teneur présumée de la solution d'échantillon en sodium et en potassium, ajouter des parties aliquotes (5 à 50 mL) du blanc de réactif mentionné précédemment, égales à celles de la solution d'échantillon (préparée comme décrit ci-après) utilisées pour le dosage de l'élément désiré. Ajouter avec une burette des portions convenables des solutions étalons de sodium et de potassium à 100 µg/mL ou des portions de la solution combinée (Remarque 7). Diluer chaque solution au volume avec de l'eau (Remarque 8).

MODE OPÉRATOIRE

Selon les teneurs présumées en sodium et en potassium, décomposer et traiter 0,25-0,5 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 9), broyé à moins de 200 mailles (Remarque 10) en suivant la méthode décrite précédemment pour la préparation du blanc de réactif (Remarque 11 et 12).

Transférer des parties aliquotes (5-50 mL) de la solution obtenue (Remarque 13) dans des flacons volumétriques de 100 mL, compléter au volume avec de l'eau. Mesurer les absorbances ou les émissions des solutions diluées de sodium et de potassium, à 589,0 et 766,5 nm, respectivement, dans une flamme d'air-acétylène légèrement oxydante. Déterminer les teneurs en sodium et en potassium des parties aliquotes par comparaison avec les solutions étalons de sodium et de potassium de concentrations légèrement supérieure et inférieure (Remarques 7 et 14).

REMARQUES

1. Si l'on doit analyser un ou plusieurs échantillons, en particulier les échantillons à faible teneur en sodium ou potassium, on devrait préparer au moins 2 blancs de réactif (Remarque 7). Si on le désire, les solutions résultantes peuvent être combinées, soit après filtration et dilution au volume, soit par filtration dans un flacon volumétrique de volume approprié. Il est recommandé d'utiliser si possible des flacons en plastique si disponibles.
2. La partie supérieure du creuset présente une surface relativement froide pour qu'il y ait condensation des chlorures alcalins susceptibles de se volatiliser durant le chauffage (7).
3. Durant la période initiale de chauffage, il se forme du chlorure de calcium, de l'ammoniac, de l'eau et du dioxyde de carbone suivant la réaction:

$$CaCO_3 + 2NH_4Cl \rightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O.$$

Si la température initiale est trop élevée, il se produira une sublimation du chlorure d'ammonium se manifestant par d'intenses fumées blanches (7).
4. Pour éviter la contamination du blanc de réactif par le sodium des mains, le creuset de platine devrait être manipulé à ce stade avec des pinces propres.
5. On ne devrait pas employer de béchers en verre. L'action corrosive de la solution alcaline subséquente sur le verre provoquera la contamination de la solution par les

métaux alcalins, en particulier par le sodium provenant du verre.

6. S'il y avait un délai de plus d'un jour avant la préparation des solutions d'étalonnage subséquentes, transvaser le blanc de réactif dans une bouteille en plastique pour éviter la contamination de la solution par les métaux alcalins contenus dans le verre.
7. Du fait que le sodium interfère dans le dosage du potassium et vice-versa, par absorption atomique et plus particulièrement par photométrie de flamme spécialement dans les flammes très chaudes, on ne devrait utiliser des solutions d'étalonnage contenant des quantités égales de sodium et de potassium que pour effectuer l'analyse des échantillons qui présentent aussi des concentrations presque égales des deux éléments (± 5 µg/mL). Pour une analyse précise, on devrait effectuer une estimation préalable des teneurs en sodium et en potassium de la solution de prise finale, diluée en utilisant des solutions étalons appropriées contenant des portions identiques du blanc de réactif et des quantités égales de sodium et de potassium. Par la suite, on devrait préparer des solutions étalons convenables en ajoutant aux solutions étalons de sodium l'équivalent de la quantité de potassium présente dans la solution d'échantillon diluée et vice-versa. Ces solutions sont préparées en utilisant les solutions étalons de sodium et de potassium et elles sont employées pour l'analyse de la solution d'échantillon.
8. Les solutions obtenues peuvent durer un mois environ, si elles sont conservées dans des bouteilles en plastique (Remarque 6). Toutefois, ces solutions ne peuvent être employées pour des analyses subséquentes que si l'on utilise les mêmes lots de carbonate de calcium et de chlorure d'ammonium pour la décomposition de l'échantillon.
9. Ce mode opératoire s'applique à presque toutes les matières réfractaires silicatées (tourmaline, cordiérite, muscovite à pyrophyllite et grenat par exemple) et à toutes les matières silicatées solubles dans les acides énumérés dans la Remarque 6 de la méthode du tampon spectral pour le potassium et le sodium (p. 78), y compris l'argile, le schiste argileux et les échantillons à forte teneur en phosphore. Il ne s'applique pas aux minéraux de niobium et de tantale ni à leurs minerais et laitiers (1).
10. Puisque la décomposition suppose un frittage au lieu d'une fusion, la prise doit être finement pulvérisée et bien mélangée au carbonate de calcium et au chlorure d'ammonium pour parvenir à une décomposition complète.
11. On peut vérifier que la décomposition de l'échantillon est complète en dissolvant le précipité dans de l'acide chlorhydrique dilué et en notant si une matière non décomposée demeure dans la solution obtenue.
12. Si l'on ne peut doser le sodium et le potassium de la solution, le jour même de sa préparation, la verser dans un flacon en plastique (Remarque 6).
13. La solution d'échantillon obtenue ne peut être utilisée pour le dosage du lithium, car le précipité retient un peu de lithium durant la filtration (3).
14. Si l'échantillon contient des quantités modérées de lithium (c.-à-d. supérieures à la teneur en sodium ou en potassium) ou du rubidium ou du césium, il faut que des quantités équivalentes de ces éléments soit ajoutées aux solutions d'étalonnage.

CALCULS

$\% Na_2O = 1,348 \times \% Na$

$\% K_2O = 1,205 \times \% K$

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être employé pour le dosage du sodium et du potassium dans les matériaux céramiques (argile à silex et brique réfractaire par exemple), le verre, le ciment, l'oxyde d'aluminium, l'amiante, les cendres de charbon et de bois (1).

RÉFÉRENCES

1. Penner (Donaldson), E.M. et Inman, W.R. "Flame photometric methods used in the Mineral Sciences Division"; Bulletin TB 24 de la Division des sciences minérales; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1961.

2. Biffen, F.M. "Sodium and potassium determination in refractory materials using flame photometer"; Anal Chem 22:1014-1017; 1950.

3. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley, 75-77; 184-185; 1938.

4. Malmstadt, H.V. et Chambers, W.E. "Precision null-point atomic absorption spectrochemical analysis"; Anal Chem 32:225-232; 1960.

5. Baker, C.A. et Garton, F.W.J. "A Study of interferences in emission and absorption flame photometry"; At Energy Res Estab (GT Britain) Report AERE-R-3490; 1961.

6. Sanui, H. et Pace, N. "Application of atomic absorption in the study of Na, K, Mg and Ca binding by cellular membranes"; Appl Spectrosc 20:135-141; 1966

7. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 925-929; 1953.

DOSAGE DU POTASSIUM ET DU SODIUM DANS LES MINERAIS ET LES CONCENTRÉS DE FER

PRINCIPE

On dose le potassium et le sodium dans une solution d'acide chlorhydrique diluée de l'échantillon par absorption atomique à 766,5 et 589,0 nm, respectivement, dans une flamme d'air-acétylène légèrement oxydante, par comparaison avec les solutions d'étalonnage contenant environ les mêmes concentrations de l'élément de matrice d'acide que la solution échantillon (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides chlorhydrique et fluorhydrique. La solution est évaporée à sec et les sels sont dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. On dose le sodium et le potassium de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

On empêche l'interférence due à l'acide chlorhydrique et à la présence de grandes quantités de fer qui influencent l'absorption du sodium et du potassium (1,2) en simulant la composition de l'échantillon dans les solutions d'étalonnage. On compense l'interférence par ionisation mutuelle du potassium dans le dosage du sodium et vice-versa (3,5) en ajoutant aux solutions d'étalonnage la même quantité que renferme la solution d'échantillon.

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant environ 0,002 à 1 % de sodium et de potassium.

RÉACTIFS

SOLUTIONS ÉTALONS DE SODIUM ET DE POTASSIUM à 1 000 µg/mL. Préparer les solutions comme décrit dans la méthode du tampon spectral pour le potassium et le sodium (p.75). Diluer 10 mL de la solution mère de sodium à 1 L avec de l'eau. Diluer 20 mL de la solution mère de potassium à 1 L avec de l'eau. Conserver les solutions diluées résultantes de sodium à 10 µg/mL et de potassium à 20 µg/mL dans des bouteilles en plastique (Remarque 1).

SOLUTION ÉTALON DE SODIUM ET DE POTASSIUM à 10 µg/mL. Transvaser des parties aliquotes de 10 mL des solutions mères de sodium et de potassium dans un flacon volumétrique de 1 L et diluer la solution au volume avec de l'eau. Conserver la solution dans une bouteille en plastique.

SOLUTION DE MATRICE SYNTHÉTIQUE à 30 mg de fer/mL. Dissoudre 43 g d'oxyde de fer (Fe_2O_3) de grande pureté (exempt de sodium et de potassium) dans 500 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis faire refroidir la solution et la diluer à 1 L avec de l'eau. Conserver la solution dans une bouteille en plastique.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL (Remarque 2), ajouter 10 mL de solution de matrice synthétique (Remarque 3); puis, selon les teneurs approximatives en sodium et en potassium de la solution échantillon à analyser (Remarque 4), ajouter à l'aide d'une burette des fractions appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) des solutions étalons diluées de sodium à 10 µg/mL et de potassium à 20 µg/mL ou de la solution combinée à 10 µg/mL. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode, on analyse un blanc de réactif en même temps que les échantillons.

Placer 0,5 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher en Téflon de 100 mL (Remarque 5) et ajouter 10 mL de chacun des acides chlorhydrique et fluorhydrique concentrés. Couvrir le bécher avec un couvercle en Téflon, chauffer le mélange doucement pendant environ 45 min, puis enlever le couvercle et faire évaporer la solution à sec. Refroidir et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et 20 mL environ d'eau au résidu et chauffer

doucement pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL et la diluer au volume avec de l'eau (Remarques 6 et 7).

Mesurer les absorbances du sodium et du potassium des solutions résultantes de blanc et de l'échantillon à respectivement 589,0 et 766,5 nm, dans une flamme d'air-acétylène légèrement oxydante. Corriger les valeurs respectives de l'absorbance obtenues pour la solution d'échantillon en soustrayant celles que l'on a pour la solution de blanc par comparaison avec les solutions étalons de sodium et de potassium de concentrations légèrement supérieure et inférieure (Remarque 4) et qui ont été corrigées en soustrayant les valeurs respectives de l'absorbance obtenues pour la solution étalon zéro.

S'il faut diluer la solution d'échantillon, transvaser des parties aliquotes identiques appropriées (jusqu'à 50 mL) des solutions de blanc et d'échantillon dans des flacons volumétriques de 100 mL et ajouter suffisamment de solution de matrice synthétique à la partie aliquote de la solution d'échantillon pour qu'il y ait environ 300 mg de fer (Remarques 8 et 3). Ajouter le même volume de la solution de matrice synthétique à la partie aliquote de la solution de blanc (Remarque 9). Diluer chaque solution au volume avec de l'eau et doser le sodium et le potassium de la partie aliquote de la solution d'échantillon comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. Les solutions étalons de sodium et de potassium ainsi que d'autres solutions utilisées dans cette méthode devraient être conservées dans des bouteilles en plastique pour éviter la contamination des solutions par les métaux alcalins, en particulier le sodium, dans les récipients en verre.
2. On recommande d'utiliser des flacons volumétriques en plastique, si disponibles. Les solutions d'étalonnage conservées dans des flacons volumétriques en verre devraient être transvasées dans des bouteilles en plastique s'il faut les conserver une nuit (Remarque 1) ou plus.
3. La concentration de fer dans les solutions d'étalonnage résultantes est d'environ 3 000 µg/mL, pour des minerais contenant 60 % de fer. Cependant, les solutions d'étalonnage peuvent servir à l'analyse d'échantillons contenant des quantités plus grandes ou plus petites de fer sans que cela n'entraîne d'erreur notable dans les résultats relatifs à la teneur en sodium et en potassium.
4. Étant donné que le sodium interfère dans le dosage du potassium et vice-versa, les solutions d'étalonnage contenant des quantités égales de sodium et de potassium devraient n'être utilisées que pour l'analyse des échantillons qui contiennent aussi des quantités à peu près égales des deux éléments. Si l'on veut faire une analyse précise, il faut d'abord faire une évaluation approximative des teneurs en sodium et en potassium de la solution d'échantillon initiale ou diluée en se servant de solutions d'étalonnage appropriées contenant la solution de matrice synthétique et des quantités égales de sodium et de potassium. Il faudrait ensuite préparer des solutions d'étalonnage appropriées pour lesquelles on ajoute aux solutions étalons de sodium à peu près la même quantité de potassium que contient la solution d'échantillon diluée ou initiale, et vice-versa, en se servant des solutions étalons diluées de sodium et de potassium, et il faudrait les employer pour l'analyse de la solution d'échantillon.
5. On peut utiliser des capsules en platine si l'on ne dispose pas de bécher en Téflon.
6. Si l'on utilise un flacon volumétrique en verre, la solution d'échantillon devrait être immédiatement transvasée dans une bouteille en plastique pour éviter toute contamination possible de la solution due à la réaction de tout ion de fluorure restant avec les métaux alcalins dans le verre.
7. En présence de matières insolubles, il faut laisser reposer la solution.
8. Le volume de la solution de matrice synthétique à ajouter peut se calculer de la façon suivante:

Volume (mL) = 0,1 (100 - X)

où:

X = volume (mL) de la solution d'échantillon analysée.

9. Il faut ajouter à la solution de blanc le même volume de la solution de matrice synthétique que l'on a ajouté à la solution d'échantillon, ce qui compense les petites quantités de sodium et de potassium qu'il peut y avoir dans l'oxyde ferrique utilisé dans la préparation de la solution de matrice synthétique.

CALCULS

% Na_2O = 1,348 x % Na

% K_2O = 1,205 x % K

RÉFÉRENCES

1. International Organization for Standardization technical Committee 102 Sub-Committee 2 "Determination of sodium and potassium content-atomic absorption method"; Document ISO/TC 102/SC 2 (IWG 5/2) N 408E; 1975.

2. Elwell, W.T. et Gidley, J.A.F. "Atomic-absorption spectrophotometry"; New York, MacMillan; 25-36; 1962.

3. Malmstadt, H.V. et Chambers, W.E. "Precision null-point atomic absorption spectrochemical analysis"; Anal Chem 32:225-232; 1960.

4. Baker, C.A. et Garton, F.W.J. "A Study of interferences in emission and absorption flame photometry"; At Energy Res Estab (GT Britain) Report AERE-R-3490; 1961.

5. Sanui, H. et Pacs, N. "Application of atomic absorption in the study of Na, K, Mg and Ca binding by cellular membranes"; Appl Spectrosc 20:135-141; 1966

DOSAGE DU SILICIUM DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT, LES MINERAIS SULFURÉS ET LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS, RÉFRACTAIRES ET SOLUBLES DANS LES ACIDES (MÉTHODES DE CONTRÔLE RAPIDE)

PRINCIPE

On dose le silicium d'une solution de l'échantillon dans l'acide chlorhydrique dilué par absorption atomique à 251,6 nm, dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote (1,3).

GÉNÉRALITÉS

On décompose l'échantillon par fusion avec du peroxyde de sodium et le produit de fusion est dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. On dose le silicium de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

On compense l'interférence par ionisation du sodium qui renforce l'absorption du silicium en raison d'une diminution d'ionisation en ajoutant aux solutions d'étalonnage la même quantité de sodium que celle qu'il y a dans le peroxyde de sodium utilisé pour la fusion de l'échantillon. De même, on compense l'interférence possible due à l'acide chlorhydrique en maintenant approximativement la même teneur en acide chlorhydrique (5 % en volume) dans les solutions d'échantillon et d'étalonnage. Le dosage de 100 µg/mL ou plus de silicium ne comporte pas d'erreur notable en présence de quantités allant jusqu'à 3 000 µg/mL de fer, 1 500 µg/mL de titane, 700 µg/mL d'aluminium, 600 µg/mL de magnésium, 400 µg/mL de calcium, 200 µg/mL de manganèse et 300 µg/mL de potassium. Cependant, de telles teneurs de ces éléments interfèrent au dosage de plus petites quantités. De grandes quantités de cuivre et de plomb renforcent fortement l'absorption du silicium. On peut compenser l'interférence due au cuivre et au plomb et aux éléments mentionnés ci-dessus, en particulier pour des faibles teneurs en silicium, en ajoutant à peu près la même quantité que l'on trouve dans la solution d'échantillon aux solutions d'étalonnage (1,5).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient à l'analyse des échantillons contenant à peu près 0,1 à 45 % de silicium.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE SILICIUM à 500 µg/mL. Placer 0,5345 g de dioxyde de silicium pur dans un creuset en zirconium de 30 mL, ajouter environ 4 g de peroxyde de sodium d'une portion pesée de 5 g, bien mélanger et couvrir le mélange avec le peroxyde de sodium qui reste. Couvrir le creuset et chauffer le mélange dans un four à moufle à environ 640°C (Remarque 1) pendant environ 30 min. Laisser le produit de fusion se refroidir pendant environ 5 min, puis placer le creuset et le couvercle dans un bécher en Téflon de 400 mL couvert (Remarque 2) contenant 100 mL d'eau. Lorsque la réaction subséquente est arrêtée, ajouter 36 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés avec de l'eau. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 500 mL, la diluer au volume avec de l'eau, bien la mélanger et la transvaser immédiatement dans une bouteille en plastique (Remarque 3).

SOLUTION DE SODIUM à 30 000 µg/mL. Dissoudre 76 g de chlorure de sodium dans de l'eau et diluer la solution à 1 L. Garder la solution dans une bouteille de plastique.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL, ajouter à l'aide d'une burette des fractions appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) de la solution étalon de silicium à 500 µg/mL (Remarque 4). Ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour qu'il y ait 5 mL et un volume suffisant de solution de sodium à 30 000 µg/mL de façon à ce que la concentration résultante de sodium soit d'environ

6 000 µg/mL (Remarque 5). Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Selon la teneur prévue en silicium, décomposer 0,5 à 2 g d'échantillon pulvérisé en le faisant fondre avec 5 g de peroxyde de sodium (Remarque 6), puis dissoudre et traiter le produit de fusion comme décrit dans la méthode relative à la préparation de la solution étalon de silicium. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 500 mL et la diluer au volume avec de l'eau (Remarques 7 et 8).

Mesurer l'absorbance de la solution résultante à 251,6 nm dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote légèrement lumineuse. Déterminer la teneur en silicium de la solution par comparaison avec les solutions étalons de silicium de teneurs légèrement supérieure et inférieure (Remarque 9) et contenant à peu près la même quantité de sodium.

S'il faut diluer la solution d'échantillon, transvaser une partie aliquote convenable (jusqu'à 50 mL) dans un flacon volumétrique de 100 mL. Ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour qu'il y en ait 5 mL, puis ajouter suffisamment de solution de sodium à 30 000 µg/mL pour que la concentration de sodium résultante soit d'environ 6 000 µg/mL (Remarque 10). Diluer la solution au volume avec de l'eau et doser le silicium de la partie aliquote comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. Si la température utilisée pour la fusion de l'échantillon dépasse à peu près 640°C, un fin précipité blanc peut apparaître dans la solution du produit de fusion après son acidification par l'acide chlorhydrique. Il s'agit d'un composé réfractaire de zirconium formé par l'attaque du creuset par le peroxyde de sodium. Cela peut entraîner un résultat élevé pour le silicium si le creuset n'est pas exempt de silicium (1,2).
2. Il faut nettoyer les béchers en Téflon et les bouteilles en plastique respectivement utilisés pour dissoudre le produit de fusion et conserver les solutions, avec de l'acide fluorhydrique dilué puis les laver avec de l'eau pour éviter la contamination par le silicium.
3. La concentration d'acide chlorhydrique de la solution résultante sera d'environ 5 % au volume. L'acide chlorhydrique concentré (environ 11 mL) est nécessaire pour neutraliser la solution alcaline obtenue après fusion avec 5 g de peroxyde de sodium. La solution mère de silicium est stable pendant au moins 4 semaines (1,2).
4. Une teneur comprise entre 10 et 200 µg/mL de silicium est généralement d'un bon ordre de grandeur.
5. Étant donné que l'ion sodium produit dans la solution d'échantillon, par la fusion augmente la valeur résultante du silicium, il faut ajouter aux solutions d'étalonnage la même quantité de sodium que celle que contient la solution d'échantillon pour compenser cette erreur. Après fusion de l'échantillon avec 5 g de peroxyde de sodium et dilution de la solution résultante à 500 mL, la teneur approximative en sodium est de 6 000 µg/mL. Il en résulte que le volume de solution de sodium à 30 000 µg/mL à ajouter aux solutions d'étalonnage dépend de la quantité de sodium présente dans l'accroissement de la solution de silicium prise pour analyse. Le volume à ajouter peut se calculer de la façon suivante:

µg/mL de sodium produit par la solution étalon de silicium prise (Na_{Si})

$$= \frac{6\,000 \times V_{Si}}{100}$$

où:

V_{Si} = volume (mL) de la solution étalon de silicium pris

Le volume (mL) de la solution de sodium à 30 000 µg/mL demandé est donc:

$$= \frac{100 \times [6\,000 - Na_{Si}]}{30\,000}$$

6. On peut aussi décomposer l'échantillon avec de l'eau régale et de l'acide fluorhydrique dans une bombe en Téflon. Cependant, la méthode de fusion recommandée est plus simple et plus rapide et elle s'applique également aux matériaux réfractaires et solubles dans les acides (1,2).
7. Si l'on ne peut pas doser le silicium de la solution d'échantillon le jour où celle-ci a été préparée, la transvaser ainsi que les solutions d'étalonnage dans des bouteilles en plastique pour éviter leur contamination par la silice des récipients en verre.
8. On peut utiliser la solution d'échantillon pour doser l'aluminium par photométrie de flamme ou par absorption atomique (p. 11).
9. On obtiendra généralement des résultats plus précis, en particulier pour des niveaux faibles de silicium, si l'on ajoute aux solutions d'étalonnage dans le même état ionique (1,2), les mêmes quantités des principaux éléments de matrice présents dans l'échantillon (p. ex. fer, titane, aluminium, calcium, magnésium, plomb et cuivre). Ceci est particulièrement nécessaire lorsque l'on utilise certains nébuliseurs. On recommande aussi d'utiliser un brûleur à tête plate plutôt qu'à tête cannelée car il se forme moins de matière solide sur la fente du brûleur. La formation d'une croûte sur la fente des brûleurs cannelés entraîne un bruit de fond élévé et une forte dérive du fond (3).
10. Le volume de solution de sodium à 30 000 µg/mL à ajouter peut se calculer comme indiqué à la remarque 5.

CALCUL

$\% SiO_2 = 2{,}139 \times \% Si$

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut servir à doser le silicium des laitiers contenant du fer, du titane et du manganèse.

RÉFÉRENCES

1. Guest, R.J. et MacPherson, D.R. "The use of flame procedures in metallurgical analysis - Part I: Determination of silicon in sulphide and silicate minerals"; Anal Chem Acta 71: 233-253; 1974.

2. Idem. "The use of flame procedures for the analysis of minerals, ores, and electric furnace slags - Part II: Determination of silicon in sulphide and silicate minerals and their mixtures"; Bulletin TB 150, Division de la métallurgie d'extraction; Direction des Mines; Énergie, Mines et Ressources Canada; 1982.

3. Idem. "The use of flame prodedures for the analysis of minerals, ores and electric furnace slags - Part III: Determination of silicon in ores and their mixtures"; Bulletin TB 151, Division de la métallurgie d'extraction; Direction des Mines; Énergie, Mines et Ressources Canada; 1972.

4. Van Loon, J.A. et Parissis, C. "Scheme of silicate analysis based on the lithium metaborate fusion followed by atomic-absorption spectrophotometry"; Analyst 94:1057-1062; 1969.

5. Bowman, J.A. et Willis, J.B. "Some applications of the nitrous oxide-acetylene flame in chemical analysis by atomic absorption spectrometry"; Anal Chem 39:1210-1216; 1967.

DOSAGE DE L'ARGENT DANS LES MINERAIS D'ARGENT, DE PLOMB, DE ZINC ET DE CUIVRE ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT

PRINCIPE

Cette méthode (1), qui est une variante de celle de Greaves (2), est basée sur la formation d'un composé d'argent soluble, stable, par complexation avec la diéthylènetriamine. On dose l'argent contenu dans une solution d'échantillon dans de l'acide chlorhydrique à 0,6 M environ par absorption atomique, à 328,1 nm, dans une flamme oxydante d'air-acétylène.

GÉNÉRALITÉS

La prise est traitée avec les acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique, et la solution obtenue est évaporée à sec. Les composés de plomb et d'argent, solubles et insolubles, sont en dernier lieu respectivement complexés et dissous avec la diéthylènetriamine. Le précipité d'oxydes hydratés obtenu est dissous dans de l'acide chlorhydrique. On dose l'argent dans la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

Des quantités modérées d'anions et de cations, y compris le platine, le palladium, le rhodium et l'or n'interfèrent pas dans le dosage de l'argent dans une flamme d'air-acétylène (3-5). La complexation de l'argent et du plomb avec la diéthylènetriamine élimine toute interférence et erreur résultant de la précipitation de ces éléments sous forme de chlorures insolubles avant ou pendant la nébulisation de la solution d'échantillon. Cette technique réduit aussi le degré de corrosion du brûleur parce qu'elle élimine le milieu d'acide chlorhydrique concentré nécessaire normalement (environ 3M) à maintenir l'argent en solution, avant son dosage par absorption atomique (1-2).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique à des échantillons renfermant près de 0,02 once troy/tonne ou 0,7 µg/g ou plus d'argent.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'ARGENT à 100 µg/mL. Préparer comme décrit pour la méthode abrégée d'essai pyroanalytique à récupération avec le plomb, pour l'or et l'argent (p.41).

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 25 % et 5 % *V/V*.

ACIDE NITRIQUE à 10 % *V/V*.

DIÉTHYLÈNETRIAMINE: qualité technique.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre approprié de flacons volumétriques de 100 mL, transférer avec une burette diverses portions convenables croissantes de la solution étalon d'argent à 100 µg/mL. Diluer chaque solution au volume avec de l'acide nitrique à 10 %.

MODE OPÉRATOIRE

Selon la teneur en argent présumée, placer dans un bécher de 400 mL, 0,1 g à 0,5 tonne d'essai (Remarques 1 et 2) de l'échantillon en poudre, broyé à 200 mailles ou moins (Remarque 3). Ajouter 25 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et chauffer à feu doux en gardant le mélange en-dessous de la température d'ébullition pendant 20 min environ (Remarque 4). Ajouter avec précaution 15 mL d'acide nitrique concentré, par petites portions, et traiter le mélange par digestion en le plaçant sur une plaque chauffante pendant 30 min environ. Refroidir, ajouter 10 mL d'acide perchlorique concentré, découvrir partiellement le bécher et sans cuire, évaporer la solution presqu'à sec. Refroidir, rincer les parois du bécher et le couvercle avec environ 25 mL d'acide chlorhydrique à 25 % et faire bouillir pendant 10 à 15 min pour assurer la dissolution complète des sels solubles.

Refroidir la solution à la température ambiante et, tout en agitant, ajouter avec

précaution suffisamment de diéthylènetriamine pour obtenir un précipité d'oxydes hydratés persistant (Remarque 5). Ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré, en petites portions, pour dissoudre le précipité, puis ajouter 10 mL en excès. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un flacon volumétrique de 200 mL et bien rincer le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu. Refroidir le filtrat à la température ambiante et compléter avec de l'eau. Mesurer l'absorbance de la solution obtenue ou d'une partie aliquote diluée à un volume approprié avec 5 % d'acide chlorhydrique, à 328,1 nm, dans une flamme oxydante d'air-acétylène. Déterminer la teneur en argent de la solution ou de la partie aliquote par comparaison avec des solutions étalons d'argent de concentrations légèrement supérieure et inférieure.

REMARQUES

1. Une tonne d'essai = 29,167 g d'échantillon.
2. Si l'échantillon est un concentré de sulfure de plomb, on devrait utiliser 1 g ou moins. De grandes quantités de plomb ne seront peut-être pas complètement transformées en complexes au cours du traitement de la solution de prise par la diéthylènetriamine et peuvent produire des interférences ou empêcher une transformation complète de l'argent en complexe.
3. On ne peut parvenir à une extraction complète ou une lixiviation de l'argent des autres éléments de la matrice si l'échantillon a une granulométrie plus grosse.
4. Le traitement de l'échantillon par l'acide chlorhydrique, avant l'addition d'acide nitrique agissant comme oxydant, élimine la majeure partie du soufre sous l'état de sulfures sous forme de sulfure d'hydrogène.
5. Les éléments qui précipitent sous forme d'oxydes hydratés dans les conditions indiquées sont en général ceux qui forment des précipités en milieu ammoniacal dilué.

CALCULS

$$\text{Ag (once troy/tonne)} = \frac{\text{argent trouvé (mg)}}{S} \times 29\ 167$$

$$\text{Ag } (\mu g/g) = \frac{\text{argent trouvé (mg)}}{S} \times 10^6$$

où:

S = masse (mg) de l'échantillon dans la solution ou la partie aliquote prise pour l'analyse.

RÉFÉRENCES

1. Moloughney, P.E. "Assay investigation for silver content on mine standards"; Rapport AC 71-48, Division des sciences minérales; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1971.

2. Greaves, M.C. "Determination of gold and of silver in solution by atomic absorption spectroscopy"; Nature (London) 199:552-553: 1963.

3. Slavin, W. "Atomic absorption spectroscopy"; New York, Interscience; 158-160, 247-248; 1968.

4. Rawling, B.S., Amos, M.D. et Greaves, M.C. "The determination of silver in lead sulphide concentrates by atomic absorption spectroscopy"; Proc Australas Inst Min Met 199:1-17; 1961.

5. Moloughney, P.E. et Graham, J.A. "Determination of silver in ores and metallurgical concentrates by a combination of fire-assay preconcentration (using tin as collector) and atomic-absorption spectrophotometry"; Talanta; 18:475-479; 1971.

DOSAGE DE L'ÉTAIN DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION SOUS FORME D'IODURE

PRINCIPE

On sépare l'étain des éléments de matrice par extraction de l'iodure d'étain et on le dose par absorption atomique à 235,4 nm dans un milieu d'acide chlorhydrique-acide tartrique-chlorure de potassium dilué dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote fortement réductrice (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par fusion avec un mélange de peroxyde de sodium et de carbonate de sodium et le produit de fusion est dissous dans de l'acide sulfurique dilué. La silice est éliminée par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium et la solution est évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique. L'étain est séparé des éléments de matrice par extraction de l'iodure d'étain à partir d'un milieu d'acide sulfurique 3 M-iodure de potassium 1,5 M puis réextrait dans une solution d'acides nitrique-chlorhydrique-sulfurique. La solution résultante est évaporée à sec et les sels sont dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. On dose l'étain de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

Seul l'arsenic est co-extrait de façon notable sous forme d'iodure dans les conditions utilisées pour l'extraction de l'étain (2,3) mais il peut y en avoir jusqu'à 20 mg sans qu'il y ait interférence dans l'extraction ou le dosage subséquent de l'étain dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote lorsque la solution finale est diluée à 10 mL ou plus. Cependant, l'arsenic interfère dans la réextraction de l'étain dans les solutions contenant de l'acide nitrique à moins qu'il y ait de l'acide chlorhydrique. Ceci est dû à la formation d'un composé étain-arsenic insoluble dans l'acide nitrique (1). La co-extraction de l'antimoine et du germanium est minimale respectivement dans les milieux d'iodure de potassium 1,5 M et d'acide sulfurique 3 M (2), et le thallium forme un iodure jaune insoluble qui reste dans une grande mesure dans la phase de toluène. L'antimoine n'interfère pas jusqu'à des teneurs de 50 mg. Le germanium et le thallium ne devraient pas interférer car ils ne sont présents généralement dans les minerais qu'au niveau de simple trace (1).

Le plomb précipite sous forme de sulfate et le tungstène forme un composé insoluble dans le milieu d'acide sulfurique utilisé pour l'extraction de l'étain. Cependant, une grande quantité de plomb et jusqu'à environ 10 mg de tungstène n'interfèrent pas si les précipités sont enlevés par filtration avant l'étape d'extraction. Le cuivre, s'il dépasse 100 mg, peut interférer avec l'extraction de l'étain en précipitant sous forme d'iodure cuivreux. On évite la réduction du fer (III) par l'iodure de potassium qui entraîne la présence d'une grande quantité d'iode dans la phase de toluène, en le réduisant par l'acide ascorbique avant d'ajouter l'iodure (1).

L'iodure de potassium qui est retenu dans la phase de toluène entraîne un résultat élevé pour l'étain car le potassium empêche l'ionisation dans la flamme (4,5). On élimine cette interférence en lavant l'extrait avec une solution d'acide sulfurique 9 M-iodure de potassium 0,05 M pour réduire la quantité d'iodure de potassium entraînée, et en ajoutant à peu près 250 µg/mL de potassium dans les solutions d'échantillon et d'étalonnage (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons contenant environ 0,001 à 5 % d'étain.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'ÉTAIN à 1 000 µg/mL. Dissoudre 0,5000 g d'étain métallique pur en le chauffant doucement dans un bécher de 400 mL couvert avec 50 mL d'acide sulfurique concentré et 5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 %, puis enlever le couvercle et faire évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Laisser refroidir la

solution dans l'eau froide et ajouter avec soin 25 mL environ d'eau. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 150 mL d'acide sulfurique à 50 %, la diluer presqu'au volume avec de l'eau et mélanger doucement en agitant le flacon. Laisser refroidir la solution résultante à la température ambiante et la diluer au volume avec de l'eau.

SOLUTION DE POTASSIUM-ACIDE TARTRIQUE à respectivement 2 500 µg/mL et 5 % *m/V*. Dissoudre 4,77 g de chlorure de potassium et 50 g d'acide tartrique dans 500 mL environ d'eau et diluer la solution à 1 L. Si nécessaire, filtrer la solution résultante.

SOLUTION D'IODURE DE POTASSIUM 5,3 M (88 % *m/V*). Préparer un volume suffisant de la solution juste avant son utilisation.

ACIDE SULFURIQUE 3 M. Diluer 65 mL d'acide sulfurique à 50 % à 200 mL avec de l'eau. Conserver la solution dans un flacon-laveur en plastique.

SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE-IODURE DE POTASSIUM à respectivement 9 M et 0,05 M. Ajouter 0,5 mL de solution d'iodure de potassium 5,3 M à 50 mL d'acide sulfurique à 50 %. Préparer la solution immédiatement avant son utilisation (Remarque 1).

SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE-ACIDE NITRIQUE à respectivement 10 % et 50 % *V/V*.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE à 20 % *m/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 5 et 50 % *V/V*.

TOLUÈNE. Qualité Reagent A.C.S.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de béchers de 100 mL, verser 10 mL de solution d'acide sulfurique à 10 % acide nitrique à 50 %, 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et 5 gouttes d'acide perchlorique concentré; puis, à l'aide d'une burette, ajouter des fractions convenables (y compris une nulle, pour étalon zéro) de la solution étalon d'étain à 1 000 µg/mL (Remarque 2). Couvrir chaque bécher, faire évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique ou d'anhydride sulfurique, puis enlever le couvercle et faire évaporer la solution à sec. Laisser refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution à sec une nouvelle fois pour assurer la disparition complète de l'acide sulfurique. Ajouter 10 mL de chacune des solutions d'acide chlorhydrique concentré et de potassium à 2 500 µg/mL-acide tartrique à 5 % dans chaque bécher et mélanger pour dissoudre les sels. Laisser refroidir chaque solution, la transvaser dans un flacon volumétrique de 100 mL et diluer au volume avec de l'eau (Remarque 3).

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode, on analyse un blanc de réactif en même temps que les échantillons.

Placer 0,1 à 1 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à environ 5 mg d'étain et un maximum d'environ 10 mg de tungstène dans un creuset en zirconium de 30 mL. Ajouter 2 g de carbonate de sodium et autant de peroxyde de sodium et bien mélanger. Faire fondre avec précaution le mélange au-dessus d'une flamme libre et le conserver à l'état fondu pendant 30 s environ pour assurer sa décomposition complète. Laisser refroidir, puis placer le creuset dans un bécher en Téflon de 400 mL, couvert, contenant à peu près 30 mL d'eau et 55 mL d'acide sulfurique à 50 %. Lorsque le produit de fusion est dissous, enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'eau, puis couvrir le bécher (Remarque 4) et faire évaporer la solution à environ 75 mL. Enlever le couvercle, ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et faire évaporer la solution aux fumées abondantes d'anhydride sulfurique pour enlever la silice, le peroxyde d'hydrogène et l'acide fluorhydrique. Laisser refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire à nouveau évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour assurer la disparition complète de l'acide fluorhydrique (Remarque 5). Laisser refroidir la solution à température ambiante, puis couvrir le bécher et ajouter 5 mL de solution d'acide tartrique à 20 % et 50 mL d'eau. Chauffer la

solution pour dissoudre les sels solubles, puis la laisser refroidir à température ambiante et, si nécessaire, la filtrer (papier Whatman n° 541) dans un bécher de 400 mL. Laver le bécher trois fois avec de petites fractions d'eau. Laver le papier une fois avec de l'acide sulfurique à 5 % d'un flacon-laveur en plastique puis le laver avec de l'eau. Jeter le papier. Faire évaporer le filtrat à environ 85 mL et le laisser refroidir à la température ambiante.

Ajouter 1 g d'acide ascorbique aux solutions de blanc et d'échantillon et bien les mélanger. Transvaser les solutions dans des entonnoirs à décantation de 250 mL marqués à 100 mL et les diluer à la marque avec de l'eau. Ajouter 40 mL de solution d'iodure de potassium 5,3 M fraîche et 30 mL de toluène, fermer chaque entonnoir et agiter pendant 2 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer la couche aqueuse inférieure dans un second entonnoir à décantation de 250 mL. Laver la tige du premier entonnoir avec de l'acide sulfurique 3 M et recueillir les produits de lavage dans le second entonnoir. Ajouter 1 mL environ de solution d'iodure de potassium 5,3 M dans le premier entonnoir contenant l'extrait et, sans mélanger, soutirer la couche aqueuse résultante dans le second entonnoir et laver la tige du premier entonnoir à nouveau avec de l'acide sulfurique 3 M (Remarque 6). Ajouter 20 mL de toluène dans le second entonnoir et extraire à nouveau la solution en l'agitant pendant 2 min. Laisser les couches se séparer, puis soutirer et jeter la phase aqueuse. Ajouter le second extrait au premier et, pendant que la tige du second entonnoir se trouve dans le col du premier, rincer les parois de l'entonnoir avec du toluène d'un flacon-laveur en plastique. Soutirer et jeter la phase aqueuse résiduelle du premier entonnoir, puis ajouter 10 mL de solution fraîche d'acide sulfurique 9 M-iodure de potassium 0,05 M (Remarque 1), et rapidement, agiter doucement l'entonnoir pendant environ 30 s. Laisser les couches se séparer, puis soutirer et jeter la couche aqueuse. Répéter l'étape de lavage avec 10 mL d'une seconde solution de lavage fraîche. Soutirer la couche aqueuse et laver la tige de l'entonnoir avec de l'eau pour enlever la solution de lavage résiduelle.

Ajouter 10 mL de solution d'acide sulfurique à 10 %-acide nitrique à 50 % et 2 mL d'acide chlorhydrique concentré aux extraits combinés, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Laisser les couches se séparer, puis soutirer la couche aqueuse dans un bécher de 100 mL et laver la tige de l'entonnoir avec de l'eau. Laver deux fois la phase de toluène en l'agitant pendant environ 30 s à chaque fois avec des fractions de 5 mL d'eau et ajouter les produits de lavage dans le bécher (Remarque 7). Ajouter 5 gouttes d'acide perchlorique concentré dans la solution résultante, couvrir le bécher et faire évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique ou d'anhydride sulfurique, puis enlever le couvercle et faire évaporer la solution à sec. Laisser refroidir le bécher, rincer les parois avec de l'eau et faire évaporer la solution à sec une nouvelle fois pour assurer la disparition complète de l'acide sulfurique. Ajouter 1 mL d'acide chlorhydrique concentré et autant de solution de potassium à 2 500 µg/mL-acide tartrique à 5 % dans le bécher contenant le blanc. Selon la teneur prévue en étain, ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré et de solution de potassium-acide tartrique dans le bécher contenant l'échantillon pour qu'il y en ait 1 mL dans chaque portion de 10 mL de la solution finale. Chauffer les solutions résultantes pendant environ 5 min au bain-marie (Remarque 8), puis laisser refroidir à la température ambiante. Transvaser la solution de blanc dans un flacon volumétrique de 10 mL et la solution d'échantillon dans un flacon de dimension appropriée (10-100 mL). Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance des solutions résultantes à 235,4 nm dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote fortement réductrice (Remarque 9). Déterminer les teneurs en étain, en milligrammes, des solutions par comparaison avec les solutions d'étalonnage de concentrations légèrement supérieure et inférieure. Corriger le résultat obtenu pour la solution d'échantillon en soustrayant la valeur obtenue pour la solution de blanc de réactif.

REMARQUES

1. Cette solution doit être préparée et utilisée immédiatement car l'iodure de potassium est rapidement oxydé par l'air pour se transformer en iode dans les solutions fortement acides.
2. Des valeurs comprises entre 2 et 60 µg/mL sont généralement d'un bon ordre de grandeur.
3. Les solutions d'étalonnage sont stables pendant au moins une semaine.
4. Il faut conserver la solution presque complètement couverte pendant l'étape d'évaporation initiale pour éviter les pertes par éclaboussure.
5. L'étain ne sera pas extrait quantitativement sous forme d'iodure si l'acide fluorhydrique n'est pas complètement enlevé et si l'on enlève une trop grande partie d'acide sulfurique par évaporation.
6. Dans cette méthode, la phase aqueuse qui demeure dans le robinet est transférée dans le second entonnoir.
7. On peut utiliser le toluène pour les extractions subséquentes si les phases de toluène combinées dans un grand entonnoir à décantation et lavées deux fois en agitant avec une solution d'hydroxyde de sodium d'environ 3 % puis laver trois fois en agitant avec de l'acide sulfurique à 10 %.
8. Si l'échantillon contient de l'arsenic, il est nécessaire de chauffer pour assurer la dissolution complète du composé étain-arsenic qui se forme lorsque la solution d'échantillon est évaporée à sec en présence d'acides nitrique et sulfurique. Ce composé n'est que très peu soluble dans l'acide chlorhydrique froid (1).
9. Il est nécessaire d'utiliser une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote non lumineuse et fortement réductrice pour obtenir la plus grande sensibilité pour l'étain. La hauteur à laquelle le faisceau de la lampe à cathode creuse passe à travers la flamme est aussi extrêmement importante (6). En conséquence, lorsque tous les autres paramètres instrumentaux ont été établis, il convient d'ajuster le débit d'acétylène pour donner le maximum de rouge (15-20 mm) sans produire une flamme lumineuse. Dans ces conditions, il se dépose très peu de carbone dans la fente du brûleur. Enfin, il faut ajuster la hauteur du brûleur pour donner le maximum d'absorbance pendant qu'une solution qui contient de l'étain est aspirée dans la flamme. Il est recommandé d'opérer sur une expansion d'échelle de deux à cinq fois pour le dosage de l'étain. Étant donné que le niveau de "bruit" du signal analytique est modérément élevé, on recommande aussi un temps d'intégration de 10 s pour améliorer la précision du dosage.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut aussi servir au dosage de l'étain dans le fer et l'acier, ainsi que dans les alliages à base de cuivre, de zinc, d'aluminium, de titane et de zirconium (1).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Determination of tin in ores, iron, steel and alloys by atomic-absorption spectrophotometry after separation by extraction as the iodide"; Talanta 27:499-505; 1980.

2. Byrne, A.R. et Gorenc, D. "The toluene extraction of some elements as iodides from sulphuric acid-potassium iodide media. Application to neutron activation analysis - Part I: Extraction behaviour of As, Au, Bi, Br, Cd, Cu, Ga, Ge, In, Hg, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, W and Zn"; Anal Chem Acta 59:81-89; 1972.

3. Donaldson, E.M. "Determination of tin in ores, steel and alloys with gallein after extraction as the iodide"; Bulletin TB 195, Division des sciences minérales; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1974.

4. Juliano, P.O. et Harrison, W.W. "Atomic absorption interferences of tin"; Anal Chem 42:84-89; 1970.

5. Levine, J.R., Moore, S.G. et Levine, S.L. "Effect of potassium on determination of tin by atomic absorption spectrophotometry" ibid. 42:412-414; 1970.

6. Capacho-Delgado, L. et Manning, D.C. "Determination of tin by atomic absorption spectroscopy"; Spectrochim Acta; 22:1505-1513; 1966.

DOSAGE DU TITANE DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT

PRINCIPE

On dose le titane dans une solution de l'échantillon dans de l'acide chlorhydrique dilué par absorption atomique à 364,3 nm dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote réductrice (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par fusion avec du peroxyde de sodium et le produit de fusion est dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. On dose le titane de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

L'interférence d'ionisation due au sodium, qui accentue l'absorption du titane, est éliminée en ajoutant aux solutions d'étalonnage à peu près la même quantité de sodium que celle que contient le peroxyde de sodium employé pour la fusion de l'échantillon. De même, on évite l'interférence due à l'acide chlorhydrique, qui accentue aussi l'absorption, en maintenant à peu près la même concentration d'acide chlorhydrique (10 % par volume) dans les solutions d'échantillon et d'étalonnage (1). Des quantités modérées de fer, de chrome, d'étain, de calcium, de baryum et de magnésium n'interfèrent pas (2). Cependant, la présence de 500 µg/mL ou plus de la plupart des éléments métalliques accentue l'absorption du titane (3). On peut éliminer l'interférence due à ces grandes quantités en ajoutant aux solutions d'étalonnage à peu près les mêmes quantités que celles que contient la solution d'échantillon (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant de 0,5 à 25 % environ de titane.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE TITANE à 1 000 µg/mL. Placer 0,4170 g de dioxyde de titane pur dans un creuset en zirconium de 30 mL, ajouter environ 4 g de peroxyde de sodium provenant d'une portion pesée de 5 g, bien mélanger et couvrir le mélange avec le peroxyde de sodium qui reste. Couvrir le creuset et chauffer le mélange dans un four à moufle à environ 640°C pendant à peu près 45 min. Laisser le produit de fusion refroidir pendant environ 5 min, puis placer le creuset et le couvercle dans un bécher de 400 mL couvert contenant 100 mL d'eau. Lorsque la réaction qui se produit est terminée, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés avec de l'eau. Ajouter 36 mL d'acide chlorhydrique concentré, transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 250 mL et la diluer au volume avec de l'eau (Remarque 1).

SOLUTION DE SODIUM à 30 000 µg/mL. Dissoudre 76 g de chlorure de sodium dans de l'eau et diluer la solution à 1 L.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL, verser, à l'aide d'une burette, des fractions appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) de la solution étalon de titane à 1 000 µg/mL (Remarque 2). Ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour qu'il y en ait 10 mL, puis ajouter un volume suffisant de solution de sodium à 30 000 µg/mL (Remarques 3 et 4). Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Décomposer 0,5 g d'échantillon pulvérisé par fusion avec 5 g de peroxyde de sodium comme décrit dans la méthode de préparation de la solution étalon de titane. Après avoir dissous le produit de fusion et ajouté suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour que la solution résultante contienne environ 10 % en volume (Remarque 1), transvaser la solution dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (250 ou 500 mL) et la diluer au volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance du titane de la solution résultante à 364,3 nm dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote réductrice dont le cône rouge mesure 10-15 mm. Déterminer la teneur en titane dans la solution par comparaison avec

les solutions étalons de titane de concentrations légèrement supérieure et inférieure (Remarque 5) et contenant à peu près la même quantité de sodium.

REMARQUES

1. La concentration d'acide chlorhydrique de la solution résultante sera d'environ 10 % en volume. Il faut environ 11 mL d'acide chlorhydrique concentré pour neutraliser la solution alcaline obtenue après fusion avec 5 g de peroxyde de sodium.
2. Une teneur de 25 à 250 µg/mL de titane est généralement d'un bon ordre de grandeur (1).
3. Étant donné que l'ion sodium ajouté à la solution échantillon par la fusion relève le résultat obtenu pour le titane, il faut ajouter aux solutions d'étalonnage à peu près la même quantité de sodium que celle que contient la solution échantillon pour éliminer cette erreur. Après fusion de l'échantillon avec 5 g de peroxyde de sodium, la concentration de sodium est d'environ 12 000 µg/mL si la solution résultante est diluée à 250 mL ou 6 000 µg/mL si elle est diluée à 500 mL. Le volume de solution de sodium à 30 000 µg/mL à ajouter aux solutions d'étalonnage dépend donc du volume final de la solution échantillon et de la quantité de sodium présente dans la fraction de solution étalon de titane prise pour analyse. Le volume à ajouter peut être calculé de la façon suivante:

   µg/mL de sodium produit par la solution étalon de titane prise pour l'analyse (Na_{ti})

$$= \frac{12\,000 \text{ (ou } 6\,000) \times V_{Ti}}{100}$$

   où:

   V_{ti} = volume (mL) de solution étalon de titane pris

   D'où, le volume mL de solution de sodium à 30 000 µg/mL nécessaire

$$= \frac{100 \times [12\,000 \text{ (ou } 6\,000) - Na_{Ti}]}{30\,000}$$

4. On a besoin de 40 ou 20 mL de solution d'échantillon finale selon que celle-ci est à 12 000 ou 6 000 µg/mL (Remarque 3).
5. Si la solution d'échantillon contient plus de 500 µg/mL de divers ions métalliques (p. ex. de fer, cuivre, nickel, zinc, etc.) on obtiendra des résultants plus précis si l'on ajoute des quantités à peu près égales de ces éléments aux solutions d'étalonnage.

CALCUL

% TiO_2 = 1,668 x % Ti

RÉFÉRENCES

1. Hunt, G.A., Guest, R.J., Ingles, J.C., Hitchen, A. et Barkley, D.J. "A manual of analytical methods used by the Canadian mining industry" (Part 2); Rapport EMI 74-14; Division de la métallurgie d'extraction; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 211-213; 1974.

2. Sastri, V.S., Chakrabarti, C.L. et Willis, D.E. "Some aspects of "chemical" interferences in atomic-absorption spectroscopy" Talanta 16:1093-1098; 1969.

3. Atomic Absorption Applications Laboratory Jarrell-Ash Division "Atomic absorption analytical methods"; Fisher Scientific Co., Waltham, Mass. USA; 1972.

DOSAGE DU VANADIUM DANS LES MINERAIS ET CONCENTRÉS DE FER

PRINCIPE

On dose le vanadium d'une solution de l'échantillon dans de l'acide chlorhydrique-acide sulfurique diluée par absorption atomique à 318,5 nm dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote, par comparaison avec les solutions étalons contenant à peu près les mêmes concentrations de l'élément de matrice et des acides que la solution d'échantillon (1).

GÉNÉRALITÉS

On décompose l'échantillon par les acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique. La solution est évaporée à sec et les sels sont dissous dans les acides chlorhydrique et sulfurique. On dose le vanadium de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

On élimine l'interférence due à l'acide chlorhydrique et à de grandes quantités de fer, qui modifient l'absorption du vanadium dans la flamme d'acétylène-protoxyde d'azote, en simulant la composition de l'échantillon dans les solutions d'étalonnage. L'aluminium accentue l'absorption de vanadium, mais l'importance de cet effet est essentiellement constante lorsque la concentration d'aluminium est de 450 µg/mL environ ou plus. On diminue l'interférence due à l'aluminium en maintenant une concentration égale à au moins 500 µg/mL dans les solutions d'échantillon et d'étalonnage. Une grande quantité de titane supprime l'absorption, mais sa présence jusqu'à des valeurs atteignant 500 µg/mL environ ne cause pas d'erreur notable dans le dosage du vanadium. Des quantités modérées de sodium, de potassium, de magnésium, de calcium, de chrome, de manganèse, de nickel, de cuivre et de phosphore ne causent pas d'interférence (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant de 0,005 à 0,5 % environ de vanadium, mais les matières qui en renferment des teneurs plus élevées peuvent aussi être analysées avec une précision suffisante.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE VANADIUM à 1 000 µg/mL. Dissoudre 0,8926 g de pentoxyde de vanadium pur (Remarque 1) en le chauffant dans un Erlenmeyer de 125 mL couvert avec 50 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 5 % et 5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 %. Laisser refroidir la solution et la diluer à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'ALUMINIUM à 5 000 µg/mL. Dissoudre 45 g du chlorure hexahydraté d'aluminium [$AlCl_3 \cdot 6H_2O$] dans 500 mL environ d'eau chaude contenant 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis laisser refroidir la solution et diluer à 1 L avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *v/v*.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Placer des fractions de 1,8 g d'oxyde ferrique (Fe_2O_3) de haute pureté (exempt de vanadium) (Remarque 2) dans sept béchers de 250 mL et ajouter 30 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir les béchers et chauffer jusqu'à décomposition de l'oxyde, puis enlever les couvercles et faire évaporer avec précaution les solutions à sec. Ajouter 1 mL d'acide sulfurique à 50 %, 15 mL d'acide chlorhydrique concentré et 25 mL d'eau dans chaque bécher, couvrir les béchers et chauffer pour dissoudre les sels. Ajouter 10 mL de solution d'aluminium à 5 000 µg/mL dans les béchers, puis, à l'aide d'une burette, ajouter des fractions appropriées (y compris une nulle, pour étalon zéro) (Remarque 3) de la solution étalon de vanadium à 1 000 µg/mL. Transvaser chaque solution dans un flacon volumétrique de 100 mL et la diluer au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Placer 2 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 4) dans un bécher en Téflon de 250 mL et

l'humidifier avec 5 mL environ d'eau. Ajouter 30 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et chauffer doucement sans faire bouillir jusqu'à décomposition totale ou presque de l'échantillon. Ajouter 2 mL d'acide nitrique concentré, chauffer pendant quelques minutes, puis enlever le couvercle, ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique concentré et faire évaporer à nouveau la solution à sec pour assurer la disparition complète de l'acide fluorhydrique. Ajouter 1 mL d'acide sulfurique à 50 %, 15 mL d'acide chlorhydrique concentré et 25 mL d'eau, couvrir le bécher et chauffer doucement pour dissoudre les sels solubles. Filtrer (papier Whatman n° 31 et pâte) la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL contenant 10 mL de solution d'aluminium à 5 000 µg mL et laver le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu (Remarque 5). Laisser refroidir le filtrat à température ambiante et le diluer au volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance de la solution résultante à 318,5 nm dans une flamme d'acétylène-protoxyde d'azote. Déterminer la teneur en vanadium de la solution par comparaison avec les solutions étalons de vanadium de concentrations légèrement supérieure et inférieure.

REMARQUES

1. Si la pureté du pentoxyde de vanadium n'est pas certaine, on peut doser le vanadium du réactif comme décrit à la remarque 1 (p.257) de la méthode spectrophotométrique à N-benzoyl-N-phénylhydroxylamine pour le vanadium. La masse (g) de pentoxyde de vanadium nécessaire pour la solution étalon est:

$$= 0{,}8926 \times \frac{56{,}01}{\text{vanadium trouvé (\%)}}$$

où:

56,01 = pourcentage théorique de vanadium dans le pentoxyde de vanadium pur.

Si l'on ne dispose pas de pentoxyde de vanadium, on peut utiliser du métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) pour préparer la solution étalon de vanadium. Cependant, il faut vérifier la pureté du réactif comme décrit à la remarque 1 ci-dessus.

2. La concentration de fer des solutions étalons résultantes est d'environ 12 000 µg/mL, ceci à partir de minerais contenant environ 60 % de fer. Cependant, les solutions d'étalonnage peuvent servir à l'analyse d'échantillons contenant des quantités supérieures ou inférieures de fer sans qu'il y ait d'erreur appréciable dans le dosage du vanadium.
3. Une teneur comprise entre 10 et 100 µg/mL de vanadium est généralement d'un bon ordre de grandeur.
4. Les échantillons qui contiennent plus de 0,5 % de vanadium peuvent être analysés si l'on prend une masse convenable (0,5 ou 1 g) et si l'on prépare les solutions d'étalonnage en utilisant des quantités correspondantes (0,45 ou 0,9 g respectivement) d'oxyde de fer.
5. La quantité de vanadium (généralement de l'ordre du microgramme ou moins) qui reste dans le résidu ne cause pas d'erreur appréciable au niveau du dosage (1).

CALCULS

$\% V_2O_5 = 1{,}785 \times \% V$

$\% V_2O_3 = 1{,}471 \times \% V$

RÉFÉRENCE

1. International Organization for Standardization Technical Committee 102 Sub-Comittee 2; "Determination of vanadium content - atomic absorption method"; Document ISO/TC 102/SC 2 (IWG 7-1) 526E; 1978.

DOSAGE DU ZINC OXYDÉ DANS LES MINERAIS ET CONCENTRÉS DE SULFURE DE ZINC (MÉTHODE DE CONTRÔLE RAPIDE)

PRINCIPE

Cette méthode est basée sur la décomposition sélective du zinc oxydé (sulfate et oxyde de zinc) par un mélange d'acétate et de chlorure d'ammonium (1,2). On dose le zinc oxydé par absorption atomique à 213,9 nm dans une flamme d'air-acétylène (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est chauffé avec une solution d'acétate d'ammonium-chlorure d'ammonium et les matières insolubles sont éliminées par filtration. On dose le zinc dans le filtrat résultant.

INTERFÉRENCES

On obtiendra une teneur élevée en zinc oxydé si la smithsonite (carbonate de zinc) qui est aussi soluble dans la solution d'acétate d'ammonium-chlorure d'ammonium, est associée à la sphalérite dans l'échantillon pris pour analyse (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons qui contiennent environ 0,001 % ou plus de zinc oxydé.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE ZINC à 1 000 µg/mL. Préparer la solution comme décrit dans la méthode d'absorption atomique pour le zinc et d'autres éléments (p.). Préparer une solution à 10 µg/mL en diluant 5 mL de la solution mère à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'ACÉTATE D'AMMONIUM à 30 % *m/V*.

SOLUTION DE CHLORURE D'AMMONIUM à 30 % *m/V*.

SOLUTION D'ACÉTATE D'AMMONIUM-CHLORURE D'AMMONIUM à 3 % chacune, *m/V*.

SOLUTIONS D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre convenable de flacons volumétriques de 100 mL, ajouter, à l'aide d'une burette, des fractions appropriées de la solution étalon diluée de zinc à 10 µg/mL. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau.

MODE OPÉRATOIRE

Selon la teneur prévue en zinc oxydé, placer 0,25 à 0,5 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 1) dans un bécher de 250 mL et ajouter 25 mL de chacune des solutions d'acétate d'ammonium à 30 % et de chlorure d'ammonium à 30 %. Couvrir le bécher et faire bouillir le mélange vigoureusement pendant environ 10 min. Laisser la solution reposer pendant environ 10 min, puis la filtrer (papier Whatman n°42) dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (100-500 mL) et bien laver le bécher, le papier et le résidu avec une solution d'acétate d'ammonium à 3 %-chlorure d'ammonium à 3 %. Jeter le papier et le résidu et diluer le filtrat au volume avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance de la solution résultante, ou d'une partie aliquote convenable diluée dans un volume approprié avec de l'eau, à 213,9 nm dans une flamme d'air-acétylène oxydante. Déterminer la teneur en zinc de la solution ou de la partie aliquote par comparaison avec des solutions étalons de zinc de concentrations légèrement supérieure et inférieure.

REMARQUE

1. Le résultat obtenu pour le zinc oxydé dépend de la dimension des particules. Une plus grande partie est lessivée dans le cas des échantillons finement pulvérisés plutôt que grossièrement.

RÉFÉRENCES

1. Steger, H.F. "Oxidation of sulphide minerals II: Determination of metal in the oxidation products of galena, sphalerite and chalcocite"; Talanta 24:268-270; 1977.

2. Pellowe, E.F. et Hardy, F.R.F. "The analysis of zinc residues"; Analyst 77:208-210; 1952.

PARTIE II

MÉTHODES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES D'ABSORPTION (MOLÉCULAIRE) DE LUMIÈRE

DOSAGE DE L'ALUMINIUM DANS LES MINERAIS ET CONCENTRÉS DE FER PAR LA MÉTHODE AU VIOLET DE PYROCATÉCHOL

PRINCIPE

Cette méthode repose sur la séparation des éléments de matrice d'avec l'aluminium par électrolyse avec une cathode de mercure et par divers procédés d'extraction. On dose finalement l'aluminium par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance à 578 nm du complexe rouge de violet de pyrocatéchol-aluminium 1:2 formé à pH 6,10 dans un milieu d'acétate d'ammonium. L'absorptivité molaire du complexe à cette longueur d'onde est $7,03 \times 10^3$ L.mol^{-1} (1,2).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides chlorhydrique et sulfurique et la solution est évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique. La matière insoluble dans les acides est séparée par filtration et calcinée, puis la silice est éliminée par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium. Le résidu que l'on obtient est fondu avec du carbonate de sodium et le produit de fusion est dissous dans le filtrat initial. Le fer est éliminé par électrolyse avec une cathode de mercure et l'aluminium est ensuite séparé du phosphate et des autres éléments de la matrice par extraction au chloroforme de son complexe d'acétylacétone dans un milieu d'acétate d'ammonium-peroxyde d'hydrogène faiblement acide. Après réextraction de l'aluminium dans de l'acide chlorhydrique concentré, le fer résiduel et les autres éléments sont séparés de l'aluminium par extraction combinée au pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium-cupferron-chloroforme. On dose faiblement l'aluminium de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

De nombreux éléments comme le fer (III), le fer (II), le cuivre (II), le chrome (III), le chrome (VI), le beryllium, le molybdène (VI) et le tungstène (VI) interfèrent dans le dosage de l'aluminium car ils forment aussi des complexes colorés avec le violet de pyrocatéchol (3-8). On évite dans une grande mesure l'interférence due à de grandes quantités de fer ainsi que de cuivre, de zinc, de nickel et de chrome en séparant la plupart de ces éléments de l'aluminium par électrolyse avec une catnode de mercure. On supprime l'interférence de jusqu'à 4 mg au moins de phosphore (V) (sous forme d'orthophospnate) et 5 mg de cérium (IV), de manganèse (II), de nickel, de zinc, de mercure (II), de thorium (IV), de titane (IV) de vanadium (V), de niobium (V) et de tantale (V) en séparant l'aluminium de ces éléments par extraction au chloroforme de son complexe d'acétylacétone à pH 6,5 dans un milieu d'acétate d'ammonium-peroxyde d'hydrogène. La présence de peroxyde d'nydrogène au cours de l'étape d'extraction élimine l'interférence d'une quantité de molybdène et de tungstène allant jusqu'à 500 mg. Elle complexe aussi et conserve le niobium, le tantale, et le titane dans la solution au cours de l'extraction. Le cérium (IV) et le thorium (IV) forment des oxydes hydratés pendant l'étape d'ajustement du pH, mais les précipités flottent dans l'extraction de l'aluminium. Le zirconium présent dans des quantités de l'ordre du microgramme interfère du fait qu'il provoque une émulsification de la phase du chloroforme (1).

Le beryllium et de petites quantités de fer (III), et de cuivre (II) qui restent dans l'électrolyte après la séparation par la cathode de mercure sont complètement extraits sous forme de complexes d'acétylacétone dans les conditions appliqués pour l'extraction de l'aluminium. Le molybdène (IV), le chrome (III), le cobalt (II) et le plomb sont co-extraits dans une faible mesure. On supprime l'interférence due à ce fer résiduel, au molybdène, au cobalt et au plomb en les séparant de l'aluminium par extraction combinée au chloroforme-cupferron-dithiocarbamate-pyrrolidine d'ammonium dans un milieu d'acide chlorhydrique à 10 %. Le beryllium et le chrome ne forment pas de complexe de pyrrolidinedithiocarbamate ou de cupferron et le cuivre n'est pas totalement séparé de l'aluminium dans ces conditions. On supprime l'interférence due au cuivre (II) résiduel (quelques microgrammes) en le réduisant à l'état cuivreux par l'acide ascorbique

avant la formation du complexe violet d'aluminium-pyrocatéchol. Le berryllium se trouvant en quantité à peu près égale à l'aluminium présent ne cause pas d'erreur notable dans le résultat. Une masse de chrome (III) supérieure à 2 mg interfère au niveau de l'extraction du complexe d'aluminium-acétylacétone dans un milieu de peroxyde (1). Le chrome (III) et le chrome (VI) interfèrent aussi dans la formation des complexes en raison de la formation lente d'un complexe violet de pyrocatéchol à température ambiante. Le chrome (VI) est réduit en chrome (III) pendant la formation des complexes avec le violet de pyrocatéchol (8). À l'origine, la formation du complexe d'aluminium ne peut avoir lieu dans les solutions contenant du chrome. Cependant, l'absorbance de ces solutions augmente petit à petit. On peut obtenir des résultats relativement précis en présence de chrome (jusqu'à 20 µg environ) dans la partie aliquote finale prise pour analyse si l'absorbance est mesurée de 15 à 30 min après l'ajustement du pH. Cependant, on peut facilement éliminer, si nécessaire, de la solution finale le chrome coextrait en le volatilisant sous forme de chlorure de chromyl dans un milieu d'acide chlorhydrique-acide perchlorique (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons contenant de 0,001 à 1 % environ d'aluminium.

APPAREILLAGE

CATHODE DE MERCURE

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'ALUMINIUM à 0,5 µg/mL. Dissoudre 0,5000 g d'aluminium métallique de grande pureté en le chauffant avec 50 mL d'acide sulfurique à 50 %. Laisser refroidir la solution à température ambiante, la diluer à 1 L avec de l'eau et la conserver dans une bouteille en plastique. Préparer une solution à 5 µg/mL en diluant 5 mL de cette solution mère à 500 mL avec de l'eau. Préparer la solution diluée fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE VIOLET DE PYROCATÉCHOL à 0,08 % *m/v*. Dissoudre 0,2000 g de pyrocatécholsulphonaphthaléine dans de l'eau et diluer la solution à 250 mL (Remarque 1).

SOLUTION D'ACÉTYLACÉTONE à 10 % *V/V*. Transvaser 5 mL de 2,4-pentanedione dans un flacon volumétrique de 50 mL contenant 10 mL d'alcool éthylique et diluer la solution au volume avec de l'eau. Cette solution demeure stable pendant au moins une semaine.

SOLUTION TAMPON D'ACÉTATE D'AMMONIUM 1,3 M. Dissoudre 100 g du réactif dans de l'eau et diluer la solution à environ 1 L, puis à l'aide d'un pH mètre, ajuster le pH de la solution à 6,10 ± 0,03 à l'aide d'acide acétique concentré (Remarque 2).

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE à 5 % *m/V*. Préparer une solution fraîche tous les deux jours.

SOLUTION DE PYRROLIDINEDITHIOCARBAMATE-D'AMMONIUM-CUPFERRON à 1 % et 3 % *m/V*, respectivement. Préparer la solution fraîche selon les besoins et la filtrer avant de l'utiliser.

SOLUTION D'ACÉTATE D'AMMONIUM à 50 % *m/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 10 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

CHLOROFORME de qualité Reagent A.C.S.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Verser des fractions de 0,2 mL d'acide sulfurique à 50 % dans six béchers de 100 mL puis à l'aide d'une burette, ajouter dans les cinq derniers respectivement 1, 2, 4, 6, 8 mL de la solution étalon diluée d'aluminium à 5 µg/mL et diluer chaque solution à environ 20 mL avec de l'eau. Le premier bécher contient le blanc. Ajouter 2 mL de solution d'acide ascorbique à 5 %, 4 mL de solution de violet de pyrocatéchol à 0,08 % et 1 mL de solution d'acétate d'ammonium à 50 % dans chaque bécher, puis, à l'aide d'un pH mètre, ajuster

le pH des solutions résultantes à 6,10 ± 0,03 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré puis à 10 %. Ajouter 5 mL de solution tampon d'acétate d'ammonium 1,3 M puis transvaser chaque solution dans un flacon volumétrique de 100 mL et la diluer au volume avec de l'eau. Mesurer l'absorbance de chaque solution à 578 nm par comparaison avec de l'eau, en utilisant des cuves de 10 mm. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour chaque solution de violet de pyrocatéchol-aluminium en soustrayant celle que l'on obtient pour la solution de blanc. Tracer la courbe de microgrammes de l'aluminium en fonction de l'absorbance.

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode, on analyse un blanc de réactif en même temps que les échantillons.

Placer 0,2 à 2 g d'échantillon pulvérisé contenant un maximum de 2 mg d'aluminium dans un bécher de 250 mL. Ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et chauffer doucement sans faire bouillir jusqu'à décomposition complète de la matière soluble dans les acides. Enlever le couvercle, ajouter 25 mL d'acide sulfurique à 50 % et faire évaporer avec soin la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Laisser refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire à nouveau évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour assurer la disparition complète de l'acide chlorhydrique. Laisser refroidir la solution, ajouter environ 50 mL d'eau et chauffer doucement pour dissoudre les sels solubles. Filtrer (papier Whatman n° 40) la solution résultante dans un bécher de 400 mL, transférer quantitativement le résidu sur le papier filtre et bien laver le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau.

Placer le papier contenant le résidu dans un creuset en platine de 30 mL, brûler le papier à basse température et calciner le résidu à environ 700°C. Laisser refroidir le creuset et ajouter 3 mL d'acide sulfurique à 50 %, 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et 2 mL d'acide nitrique concentré. Chauffer le mélange doucement pour décomposer le résidu, puis faire évaporer la solution à sec pour enlever la silice et l'acide sulfurique en excès. Ajouter 3 g de carbonate de sodium au résidu, couvrir le creuset et faire fondre le mélange au-dessus d'un chalumeau jusqu'à obtention d'un produit de fusion clair. Laisser refroidir le creuset et le placer, ainsi que le couvercle, dans un bécher couvert contenant le filtrat initial. Après dissolution du produit de fusion, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés avec de l'eau. Si nécessaire (Remarque 3), filtrer la solution (papier Whatman n° 42) dans un flacon volumétrique de 200 mL et la diluer au volume avec de l'eau (Remarque 4).

Transvaser une partie aliquote de 50 mL de la solution résultante dans une cellule à cathode de mercure, ajouter 50 mL d'eau et électrolyser la solution pendant 1 heure à environ 10 A. Filtrer (papier Whatman n° 541) l'électrolyte dans un bécher de 250 mL et bien laver la cellule et le papier avec de l'eau. Jeter le papier. Ajouter 3 mL d'acide sulfurique à 50 % et 5 mL d'acide chlorhydrique concentré à l'électrolyte pour volatiliser tous les sels de mercure résiduels, puis faire évaporer la solution jusqu'à ce qu'il ne reste qu'environ 1 à 1,5 mL d'acide sulfurique (Remarque 5). Ajouter 50 mL d'eau, chauffer doucement pour éclaircir la solution (Remarque 6), puis laisser refroidir à la température ambiante.

Ajouter 5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 %, 5 mL de solution d'acétylacétone à 10 % et 10 mL de solution d'acétate d'ammonium à 50 % à la solution résultante, puis à l'aide d'un pH mètre, ajuster le pH de la solution à 6,5 ± 0,1 en se servant d'hydroxyde d'ammonium concentré. Transvaser la solution dans un entonnoir à décantation de 250 mL et la diluer à environ 100 mL avec de l'eau. Ajouter 10 mL de chloroforme fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 2 min (Remarque 7). Transvaser la solution dans un entonnoir à décantation de 125 mL. Extraire la phase aqueuse deux nouvelles fois de la même façon en utilisant 5 mL de chloroforme à chaque fois, puis laver la phase aqueuse en la secouant pendant environ 1 min avec 5 mL de chloroforme. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré aux extraits combinés, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 3 min. Laisser reposer pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer et jeter la phase de chloroforme.

Ajouter 45 mL d'eau et 3 mL de solution de pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium-cupferron à 3 % à la solution résultante et bien mélanger. Laisser la solution reposer pendant environ 5 min, puis ajouter 10 mL de chloroforme, boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Soutirer et jeter la phase de chloroforme. Extraire la solution une nouvelle fois de la même façon en utilisant 2 mL de solution de pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium-cupferron et 5 mL de chloroforme (Remarque 8), puis laver deux fois la phase aqueuse en l'agitant pendant 1 min à chaque fois avec 5 mL de chloroforme. Transvaser la phase aqueuse dans un bécher de 250 mL et ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 50 %. Chauffer doucement pour enlever le chloroforme en excès, puis faire évaporer la solution à environ 25 mL. Ajouter 3 mL de chacun des acides perchlorique et nitrique concentrés, couvrir le bécher et faire bouillir la solution pour détruire les matières organiques, puis enlever le couvercle et faire évaporer la solution jusqu'à ce qu'il reste à peu près 1,5 mL d'acide sulfurique (Remarques 5 et 9). Laisser refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec une petite quantité d'eau et faire évaporer la solution simplement aux fumées d'anhydride sulfurique. Ajouter 25 mL d'eau et chauffer doucement pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (100 ou 200 mL) et la diluer au volume avec de l'eau.

Transvaser des parties aliquotes identiques appropriées (jusqu'à 20 mL) des solutions échantillons et de blanc résultantes dans des béchers de 100 mL, ajouter 2 mL de solution d'acide ascorbique à 5 %, 4 mL de solution de violet de pyrocatéchol à 0,08 % et 1 mL de solution d'acétate d'ammonium à 50 %, puis procéder à l'ajustement du pH et à la mesure de l'absorbance du complexe de violet de pyrocatéchol-aluminium comme décrit ci-dessus. Corriger la valeur d'absorbance obtenue pour la solution échantillon en soustrayant celle que l'on obtient pour la solution de blanc de réactif et déterminer la teneur en aluminium de la partie aliquote en se référant à la courbe d'étalonnage.

REMARQUES

1. Étant donné que le violet de pyrocatéchol (sous forme de poudre) se modifie ou se détériore au repos (1,2), il faut vérifier le réactif avant de l'utiliser et s'assurer qu'il répond aux critères suivants dans les conditions recommandées de formation des complexes:
   a) La formation des complexes doit être essentiellement instantanée à la température ambiante.
   b) L'absorbance du complexe doit demeurer constante pendant au moins deux heures et elle ne doit pas diminuer de plus de 3 % au niveau de 40 µg après 24 heures.
   c) La valeur de l'absorbance obtenue pour 40 µg d'aluminium doit être environ 1,05 à 578 nm (longueur d'onde de l'absorption maximale).
   d) La Loi de Beer doit être suivie jusqu'à 40 µg d'aluminium et la courbe d'étalonnage doit passer par l'origine.

   Une solution du réactif satisfaisante est stable pendant au moins 1 mois.
2. Il faut à peu près 3 mL d'acide acétique glacial pour procéder à l'ajustement du pH.
3. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de titane, la solution peut être trouble en raison de la présence de composés de titane insolubles formés par hydrolyse.
4. La solution échantillon peut servir à doser le vanadium selon la méthode spectrophotométrique au N-benzoyl-N-phénylhydroxylamine (p.258) après évaporation d'une partie aliquote convenable des solutions échantillons et de blanc à sec pour éliminer l'acide sulfurique. Il faut ensuite procéder à la dissolution du résidu dans 8 mL d'acide sulfurique à 12,5 M et 5-10 mL d'eau, l'addition des volumes recommandés d'acide chlorhydrique 25 M et des solutions de sulfate d'ammonium ferreux à 10 % et de persulfate d'ammonium ainsi qu'à l'extraction du complexe de vanadium comme décrit. La solution échantillon peut aussi servir au dosage du manganèse par la méthode spectrophotométrique au permanganate (p.157) après évaporation à sec d'une partie aliquote convenable comme décrit ci-dessus, puis à

l'addition de 2 mL d'acide nitrique concentré et 5 mL d'acide perchlorique concentré, et à l'évaporation de la solution aux fumées d'acide perchlorique pour oxyder les composants de l'échantillon (par exemple le chrome et le vanadium). Ajouter environ 20 mL d'eau pour dissoudre les sels, puis les volumes recommandés d'acides nitrique concentré et phosphorique à 50 %, et enfin procéder à l'oxydation et au dosage du manganèse comme décrit.

5. Les solutions d'aluminium dans l'acide sulfurique ne doivent pas être évaporées à sec pour éviter la formation de sulfate d'aluminium anhydre qui est pratiquement insoluble dans l'eau ou dans l'acide dilué. Cela entraînerait des résultats faibles pour l'aluminium (9).
6. De la silice floculeuse (initialement présente sous forme de silice soluble dans le filtrat initial de l'échantillon) peut être présente à ce niveau mais elle n'interfère pas au cours des étapes suivantes.
7. Pour éviter la pression excessive que pourrait provoquer la décomposition du peroxyde d'hydrogène, il faut ôter périodiquement le bouchon de l'entonnoir pendant l'extraction. Certains ions (par exemple le cobalt (II) et le chrome (III)) accentuent la décomposition du peroxyde d'hydrogène mais cela n'empêche pas l'extraction de l'aluminium (1).
8. Il suffit de 5 mL de solution de pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium à 1 % - cupferron à 3 % pour éliminer jusqu'à 5 mg de fer au moins. Si l'extrait est encore coloré à ce moment, poursuivre l'extraction comme décrit en utilisant des fractions de 1 mL de la solution ci-dessus et des fractions de 5 mL de chloroforme jusqu'à ce que l'extrait devienne incolore.
9. Si la solution est jaune ou brune à ce niveau, répéter le traitement aux acides nitrique et perchlorique (en ajoutant plus d'acide sulfurique si nécessaire) jusqu'à ce qu'elle devienne incolore.

CALCUL

$\% Al_2O_3 = 1{,}890 \times \% Al$

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut servir au dosage de l'aluminium dans le fer, le ferrovanadium et l'acier. Elle s'applique aussi aux alliages à base de cuivre si l'échantillon est décomposé par les acides nitrique et sulfurique, et au molybdène et au tungstène métalliques après les avoir transformés à l'état d'oxydes par chauffage puis décomposer les oxydes par fusion avec du carbonate de sodium (1).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Determination of aluminium in molybdenum and tungsten metals, iron, steel and ferrous and non-ferrous alloys with pyrocatechol violet"; Talanta 18:905-915; 1971.

2. Idem, doc. non publié.

3. Ryba, O., Cifka, J., Jezkova, D., Malat, M. et Suk, V. "Chemical indicators-IV: Complexes of pyrocatechol violet with tri- and quadrivalent metals"; Chem Listy 51:1462-1466; 1957; (Chem Abstr 51:16194 c; 1957.

4. Suk, V. et Malat, M. "Pyrocatechol violet: Indicator for chelatometric titrations"; Chemist-Analyst 45:30-37; 1956.

5. Cifka, J., Ryba, O., Suk, V. et Malat, M. "Chemical indicators-III: Complexes formed by pyrocatechol violet with bivalent metals"; Chem Listy 50:888-898; 1956 (Chem Abstr 50: 11160e; 1956).

6. Budesinsky, B. "Complexes of metallochromic substance-V: Optimum conditions for metal complex formation and their relation to the complex composition"; Z Anal Chem 207:247-256; 1965.

7. Babko, A.K. et Shtokalo, M.I. "Reagents for the colorimetric determination of tantalum"; Ukr Khim Zh 29:963-967; 1963.

8. Golubtsova, R.B. et Yaroshenko, A.D. "Spectrophotometric determination of microgram amounts of chromium in anodic powders"; Zavod Lab 36:147-148; 1970.

9. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 4:377; 1966.

DOSAGE DE L'ANTIMOINE DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE À L'IODURE APRÈS SÉPARATION PAR RÉCUPÉRATION AVEC LE FER-LANTHANE ET EXTRACTION DU XANTHATE

PRINCIPE

Cette méthode implique la séparation de l'antimoine des éléments de matrice par co-précipitation avec les oxydes de lanthane et ferrique hydratés et par extraction sous forme de xanthate, puis la formation de l'ion iodoantimonite dans un milieu d'acide sulfurique 1,4 M - iodure de potassium 0,42 M sous conditions réductrices (acide ascorbique). Selon la quantité présente, on dose l'antimoine par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance du complexe jaune à 331 ou 425 nm. Les absorptivités molaires du complexe à ces longueurs d'onde sont respectivement $3,11 \times 10^3$ et $4,53 \times 10^2$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

GÉNÉRALITÉS

Les concentrés et minerais de cuivre, de nickel, de zinc et de plomb sont décomposés par l'eau régale et l'acide sulfurique et la solution est évaporée à sec. Les sels sont dissous dans de l'acide chlorhydrique 6 M et l'antimoine (V) est réduit à l'état trivalent par le métabisulfite de sodium. On fait enfin barboter de l'air dans la solution pour réoxyder le fer (II) et l'antimoine est séparé de la plupart des éléments de matrice par co-précipitation par les oxydes hydratés de lanthane et ferriques dans un milieu fortement ammoniacal. Après reprécipitation si nécessaire, le précipité est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique 5 M-acide tartrique contenant de la thio-urée comme agent de complexation du cuivre, et du chlorure stanneux comme réducteur du fer (III). L'étain est complexé par l'acide fluorhydrique et l'antimoine est séparé du fer, de l'étain, du bismuth, du lanthane et du plomb par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate éthylique. L'extrait est finalement traité aux acides nitrique, perchlorique et sulfurique ainsi qu'à l'eau régale. La solution est évaporée à sec et les sels sont dissous dans une solution d'hydroxyde de potassium diluée. On dose l'antimoine de la solution résultante.

Les minerais et concentrés de molybdène sont décomposés par l'acide nitrique en présence de chlorate de potassium qui joue le rôle d'agent d'oxydation, et la solution est évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique. L'antimoine est oxydé et passe à l'état pentavalent par de l'eau régale, la solution est évaporée à sec et les sels sont dissous dans de l'acide chlorhydrique 6 M. L'antimoine est ensuite réduit à l'état trivalent puis séparé et dosé comme décrit ci-dessus.

INTERFÉRENCES

Les ions colorés (nickel); les ions qui forment des composés colorés solubles avec l'iodure (bismuth, platine, palladium et étain); ceux qui forment des iodures insolubles (plomb, thallium, argent et cuivre); les agents d'oxydation [fer (III)], qui libèrent l'iode; et le molybdène, le vanadium et le tungstène interfèrent dans le dosage de l'antimoine sous forme d'iodure (2-4). On évite l'interférence due au bismuth, au vanadium et au plomb, ainsi qu'au fer (III) et au thallium (III) après les avoir réduits respectivement aux états divalent et monovalent par le chlorure stanneux, en séparant l'antimoine (III) de ses éléments par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate éthylique d'un milieu d'acide chlorhydrique 5 M. On empêche la co-extration de l'étain sous forme de xanthate en le complexant par l'acide fluorhydrique. On élimine l'interférence due à de petites quantités de bismuth co-extrait en lavant l'extrait avec une solution d'acide chlorhydrique de la même concentration acide que le milieu utilisé pour l'extraction. Il peut y avoir jusqu'à 10 mg environ de bismuth dans l'échantillon sans que cela ne cause d'erreur notable dans le résultat lorsque les mesures d'absorbance sont faites à 331 nm (1).

Le sélénium (IV), le tellure (IV), l'arsenic (III), et le palladium (II) sont totalement extraits dans le chloroforme sous forme de complexes de xanthate dans l'acide chlorhydrique 5 M. Le cuivre (II), le platine (IV), l'or (III) et le molybdène (VI) sont partiellement extraits (5). Cependant, le sélénium et le tellure n'interfèrent pas car ils sont réduits à l'état élémentaire par

le chlorure stanneux avant l'extraction du xanthate d'antimoine (III). On élimine l'interférence due au nickel, au tungstène, à l'argent, au platine et au palladium en séparant l'antimoine de ces éléments et de divers autres éléments (zinc, or et cadmium) avant l'extraction du xanthate, par co-précipitation de l'antimoine (III) avec les oxydes hydratés de lanthane et ferriques dans un milieu fortement ammoniacal de pH 10 environ. Ce procédé sépare aussi l'antimoine du thallium (I) qui est réduit à l'état monovalent au cours de la réduction de l'antimoine par le métabisulfite de sodium, et de la plus grande partie du cuivre et du molybdène après re-précipitation de l'antimoine. On évite la co-extraction du cuivre qui est retenu dans le précipité d'oxydes hydratés mixte en le complexant par la thio-urée avant l'extraction du xanthate d'antimoine (III). On évite l'interférence due au molybdène co-extrait, qui donne des résultats élevés pour des petites quantités d'antimoine lorsque les mesures d'absorbance sont faites à 331 nm, en mesurant l'absorbance du complexe d'iodure à 425 nm. Bien que le molybdène empêche légèrement la formation du complexe, en présence d'environ 100 µg d'antimoine, on peut supprimer cet effet ou le minimiser en laissant la solution reposer pendant environ 24 heures avant de mesurer l'absorbance. Une quantité d'arsenic pouvant atteindre 10 mg, qui est retenue dans le précipité d'oxydes hydratés et qui est par la suite co-extrait sous forme de xanthate n'interfère pas dans l'extraction d'une quantité d'antimoine pouvant atteindre 2 mg ou dans la détermination de petites quantités à 331 ou 425 nm (1).

De grandes quantités (par exemple 50 mg) d'aluminium, de zirconium et d'étain interfèrent dans la co-précipitation de l'antimoine (III) (au niveau de 2 mg) avec 50 mg de lanthane probablement parce qu'elle forme de façon préférentielle des composés semblables avec le lanthane ou des composés partiellement solubles avec l'antimoine. Il peut y avoir jusqu'à 25 mg de chacun de ces éléments présents séparément ou 10 mg environ d'aluminium et d'étain sans qu'il y ait interférence dans la co-précipitation de jusqu'à 2 mg d'antimoine. La présence d'aluminium ou d'étain jusqu'à des valeurs de 50 mg ne crée pas d'interférence dans la co-précipitation de jusqu'à 500 µg d'antimoine. Il peut même y avoir des quantités plus importantes si on utilise plus de lanthane, mais on obtient alors un précipité plus massif qu'il faut plus de temps pour filtrer. De plus, lorsque le précipité contient 50 mg ou plus d'aluminium, la solution restante passe très lentement à travers le papier filtre. En l'absence des oxydes ci-dessus ou des autres oxydes hydratés, il suffit de 50 mg de lanthane pour assurer la co-précipitation de jusqu'à 10 mg d'antimoine. Il n'est pas recommandé d'utiliser des creusets en zirconium et en fer pour les fusions car d'une part le zirconium interfère et d'autre part la solution échantillon s'enrichirait de trop de fer (1).

S'il est présent en grande quantité, le vanadium entraîne un faible résultat pour l'antimoine pour la raison que le vanadium (V) est réduit à l'état tétravalent lors de la réduction de l'antimoine. Il est probable que le vanadium (IV) résultant est partiellement oxydé pendant l'oxydation par l'air du fer (II) et provoque une certaine co-oxydation de l'antimoine (III) en antimoine (V). Le chrome, lorsqu'il est présent en quantités importantes, interfère aussi car il se forme au cours de la co-précipitation un composé insoluble qui retient probablement une partie de l'antimoine. Si leur présence n'est de l'ordre que de quelques milligrammes, ces éléments ne causent pas d'erreur notable dans le résultat. Le manganèse n'interfère pas dans la co-précipitation ou l'extraction du xanthate s'il n'y en a pas plus de 50 mg (1).

On obtient un résultat faible pour l'antimoine si l'échantillon est décomposé par les acides nitrique, sulfurique ou perchlorique, ou par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique ou perchlorique, ou par fusion avec du peroxyde de sodium. Ceci est dû à la formation dans ces conditions d'une sorte d'antimoine non-réactif (probablement dans un état d'oxydation mixte). Bien que ce composé soit complètement co-précipité par le fer et le lanthane, il n'est pas réduit par l'étain (II) lorsque le précipité est dissous dans de l'acide chlorhydrique 5 M contenant du chlorure

stanneux, et par conséquent, il n'est pas extrait sous forme de xanthate. On évite cette erreur en oxydant l'antimoine au complet à l'état d'antimoine (V), par de l'eau régale pendant l'étape de décomposition de l'échantillon. On obtiendra aussi un résultat faible si l'extrait de xanthate est traité par les acides ci-dessus et si la solution est évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique avant la formation des complexes, ou si la solution est évaporée à sec dans un bécher en Téflon et si les sels sont dissous dans une solution d'hydroxyde de potassium diluée. Dans le premier cas, cela est dû à la formation, d'une part de composés basiques d'antimoine (V) qui sont insolubles dans l'acide sulfurique dilué. Dans le second cas, cela est dû à la formation du composé d'antimoine non-réactif qui est insoluble dans la solution d'hydroxyde de potassium diluée et contamine le bécher en Téflon. On évite ces erreurs en traitant la solution de l'extrait par l'eau régale, ce qui convertit tout l'antimoine en antimoine (V) qui est soluble dans la solution d'hydroxyde de potassium diluée (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons de 0,0001 à 4 % environ d'antimoine.

APPAREILLAGE

TUBES DE DISPERSION DES GAZ. Afin d'assurer le maximum de barbotage d'air, ces tubes doivent être courbés à 90° de façon à ce que l'extrémité de verre fritté soit parallèle au fond d'un bécher de 400 mL. Du point de vue pratique, on peut courber à 90° dans la direction opposée la partie du tube qui sert d'arrivée de l'air.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'ANTIMOINE à 0,1 mg/mL. Dissoudre 0,2669 g de tartrate d'antimoine et potassium pur ($KSbO.C_4H_4O_6$) (séché à 105°C pendant 1 heure), dans de l'eau et diluer la solution à 1 L. Préparer des solutions à 5 et 50 µg/mL en diluant respectivement 5 et 50 mL de cette solution mère à 100 mL avec de l'eau. Préparer les solutions diluées fraîches selon les besoins.

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE-IODURE DE POTASSIUM à 35 % et 2,5 % *m/V* respectivement. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE SULFATE DE FER (III) à 10 mg de fer/mL. Dissoudre 25 g de sulfate ferrique monohydraté dans environ 400 mL d'eau chaude contenant 20 mL d'acide sulfurique à 50 % puis laisser refroidir la solution et la diluer à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE CHLORURE DE LANTHANE à 10 mg de lanthane/mL. Dissoudre 12,5 g de chlorure de lanthane hexahydraté dans de l'eau et diluer la solution à 500 mL.

SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE 5 M - CHLORURE STANNEUX DIHYDRATÉ-ACIDE TARTRIQUE-THIO-URÉE à respectivement 43 % *V/V*, 0,5 % *m/V*, 2 % *m/V* et 0,5 % *m/V*. Préparer un volume suffisant de solution juste avant utilisation.

SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE 5 M-ACIDE TARTRIQUE. Dissoudre 4 g d'acide tartrique dans de l'eau, ajouter 430 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION DE XANTHATE ÉTHYLIQUE DE POTASSIUM à 20 % *m/V*. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE THIO-URÉE à 5 % *m/V*. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

EAU RÉGALE. Mélanger trois parties d'acide chlorhydrique concentré et une partie d'acide nitrique concentré. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE POTASSIUM à 10 % *m/V*. Conserver la solution dans une bouteille en plastique.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE à 5 % *m/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 10 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 25 et 50 % *V/V*.

ACIDE NITRIQUE à 50 % *V/V*.

CHLOROFORME de qualité Reagent A.C.S.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Verser des portions de 4 mL d'acide sulfurique à 50 % et 1 mL d'acide tartrique à 5 % dans 15 flacons volumétriques de 25 mL; puis, avec une burette, ajouter dans les cinq premiers flacons, respectivement 1, 2, 3, 4 et 5 mL de la solution étalon diluée d'antimoine à 5 µg/mL. Ajouter dans les neuf autres flacons, respectivement 1; 1,5; 2; 3; 4; 6; 8; 10 et 12 mL de la solution étalon diluée d'antimoine à 50 µg/mL. Le contenu du dernier flacon constitue le blanc de réactif. Diluer, si nécessaire, chaque solution à environ 15 mL avec de l'eau et laisser refroidir à la température ambiante dans un bain d'eau. Ajouter 5 mL de solution d'iodure de potassium à 35 % - acide ascorbique à 2,5 % fraîchement préparée dans chaque flacon et diluer la solution au volume avec de l'eau. Laisser les solutions reposer pendant environ 30 min pour permettre la formation des complexes, puis mesurer l'absorbance de la solution de blanc ainsi que de chacune des cinq solutions de la première série à 331 nm en prenant de l'eau comme solution de référence et en utilisant des capsules de 40 mm. Mesurer l'absorbance de la solution de blanc, de la solution à plus forte teneur en antimoine de la première série, ainsi que de chacune des quatre solutions à plus faible teneur en antimoine de la seconde série, de la même façon à 425 nm en utilisant des capsules de 40 mm. Mesurer l'absorbance de la solution de blanc ainsi que de chacune des sept solutions à plus forte teneur en antimoine de la seconde série à 425 nm en utilisant des capsules de 10 mm. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour chaque solution d'antimoine-iodure en soustrayant la valeur correspondante obtenue pour le blanc. Tracer la courbe des microgrammes d'antimoine en fonction de l'absorbance pour chaque série de mesure.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces méthodes, on analyse en même temps que les échantillons un blanc de réactif auquel on ajoute enfin 50 mg environ de fer (III).

Minerais et concentrés de cuivre, de nickel, de zinc et de plomb

Placer 0,05 à 0,5 g d'échantillon pulvérisé (Remarques 1-3) contenant jusqu'à 2 mg d'antimoine dans un bécher de 400 mL. Ajouter 25 mL d'eau régale fraîchement préparée, couvrir le bécher et chauffer le mélange doucement jusqu'à la décomposition complète ou presque de l'échantillon. Ajouter 25 mL d'acide sulfurique à 50 %, chauffer la solution jusqu'à la fin du dégagement d'oxydes d'azote, puis enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire évaporer avec précaution la solution à sec. Laisser refroidir le bécher, puis ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique à 50 %, couvrir le bécher et, si nécessaire, le chauffer doucement pour dissoudre les sels (en particulier le sulfate de plomb). Laisser refroidir la solution résultante à la température ambiante, ajouter 3 g de métabisulfite de sodium, bien mélanger la solution de thorium et la laisser reposer pendant environ 5 min. Bouillir la solution couverte pendant environ 10 min pour enlever l'excès d'anhydride sulfureux, puis ajouter 25 mL d'eau. Placer un tube de dispersion des gaz dans le bécher et faire barboter de l'air dans la solution avec un débit relativement rapide pendant environ 10 min pour réoxyder tout le fer (II) présent. Enlever le tube après l'avoir bien lavé avec de l'eau.

Ajouter, si nécessaire, suffisamment de solution de sulfate de fer (III) à la solution résultante pour qu'il y ait au moins 50 mg de fer. Ajouter 5 mL de solution de chlorure de lanthane

et suffisamment d'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter le fer sous forme d'oxyde hydraté, puis ajouter 75 mL en excès et chauffer la solution au point d'ébullition pour coaguler le précipité. Laisser reposer et à l'aide d'un entonnoir à tige courte et d'un papier filtre Whatman n° 40 filtrer la solution pendant qu'elle est encore chaude. À moins qu'il n'y ait du molybdène ou plus de 75 mg environ de cuivre ou de nickel, laver deux fois le bécher et trois fois le papier et le précipité avec de l'hydroxyde d'ammonium à 10 % (Remarque 4). Jeter le filtrat et les solutions de lavage.

En présence de molybdène ou de plus de 75 mg environ de cuivre ou de nickel, laver le bécher et le précipité une fois avec 10 % d'hydroxyde d'ammonium. Placer le bécher initial sous l'entonnoir et ajouter 25 mL d'acide chlorhydrique à 25 % dans l'entonnoir pour dissoudre le précipité. Laver le papier trois fois avec la solution d'acide d'un flacon-laveur en plastique, puis rincer les parois du bécher avec la même solution d'acide. Re-précipiter le fer et le lanthane, puis filtrer et laver le précipité comme décrit ci-dessus (Remarque 4). Jeter le filtrat.

Placer les entonnoirs contenant les précipités de blanc et d'échantillons dans des entonnoirs à décantation de 250 mL marqués au niveau de 100 mL et rincer les parois du bécher dans lequel a eu lieu la précipitation avec 25 mL d'une solution fraîchement préparée d'acide chlorhydrique 5 M-chlorure stanneux-acide tartrique-thiourée (Remarque 5). Ajouter chacune des solutions résultantes dans l'entonnoir contenant le précipité correspondant et laver le bécher trois fois avec la même solution d'acide 5 M d'un flacon-laveur en plastique. Laver le papier trois fois avec la même solution d'acide, puis le jeter. Diluer chaque solution au niveau de 100 mL avec la même solution d'acide 5 M (Remarque 6), ajouter 2 mL d'acide fluorhydrique concentré et bien mélanger la solution (Remarque 7).

Ajouter 10 mL de chloroforme aux solutions échantillons et de blanc et ajouter 1 mL de solution de xanthate éthylique de potassium à 20 % fraîchement préparée (Remarque 8). Fermer chaque entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer la phase de chloroforme dans un entonnoir à décantation de 125 mL (Remarque 9). Extraire la phase aqueuse deux nouvelles fois de la même façon avec respectivement des fractions de 10 et 5 mL de chloroforme et 1 et 0,5 mL de solution de xanthate, puis laver la phase aqueuse en l'agitant pendant environ 30 s avec 3 mL de chloroforme. Ajouter 30 mL de solution d'acide chlornydrique 5 M-acide tartrique et 1 mL de solution de thio-urée à 5 % (Remarque 5) aux extraits combinés, puis fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Après séparation des couches, soutirer la phase de chloroforme dans un bécher de Téflon de 100 mL (Remarque 10). Ajouter 5 mL de chloroforme et 0,5 mL de solution de xantnate à la phase aqueuse et agiter l'entonnoir pendant 1 min. Laisser les couches se séparer et soutirer la phase de chloroforme dans le bécher contenant l'extrait initial. Laver la phase aqueuse en l'agitant pendant environ 30 s avec 5 mL de chloroforme, puis ajouter 8 mL d'acide nitrique à 50 % à l'extrait résultant et chauffer dans un bain-marie pour éliminer le chloroforme. Ajouter 1 mL d'acide perchlorique concentré et 0,5 mL d'acide sulfurique à 50 %, puis couvrir le bécher et chauffer jusqu'à l'arrêt de l'émission d'oxydes d'azote. Enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Laisser refroidir la solution à la température ambiante, puis ajouter 5 gouttes d'eau régale fraîchement préparée et bien mélanger la solution. Rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire évaporer la solution jusqu'à ce que le diamètre de la goutte demeurant au fond du bécher soit de 3 ou 4 mm. Faire refroidir le bécher dans un bain d'eau froide, puis rincer les parois avec 5 mL de solution d'hydroxyde de potassium à 10 % ajoutée à l'aide d'une pipette et chauffer la solution doucement pendant environ 5 min. Laisser légèrement refroidir la solution puis ajouter 1 mL de solution d'acide tartrique à 5 % et 4,5 mL (Remarque 11) d'acide sulfurique à 50 %. Chauffer à nouveau la solution doucement pendant environ 5 min puis ajouter environ 5 mL d'eau et laisser refroidir la solution résultante

à la température ambiante dans un bain d'eau froide (Remarque 12).

Si l'échantillon contient 600 µg ou moins d'antimoine, transvaser les solutions d'échantillon et de blanc dans des flacons volumétriques de 25 mL contenant 5 mL de solution d'iodure de potassium à 35 %-acide ascorbique à 2,5 % (Remarque 13). Diluer les solutions au volume avec de l'eau et, après 30 min, procéder à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus (Remarque 14), en utilisant des capsules de 10 ou de 40 mm et une longueur d'onde de 425 ou 331 nm selon les besoins (Remarque 15). Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour la solution d'échantillon en soustrayant celle que l'on obtient pour la solution de blanc de réactif et déterminer la teneur en antimoine de la solution d'échantillon par comparaison avec la courbe d'étalonnage appropriée.

Si l'échantillon contient plus de 600 µg d'antimoine, transvaser les solutions de blanc et d'échantillon dans des flacons volumétriques de dimension appropriée (25 ou 50 mL). Ajouter suffisamment de solution d'acide tartrique à 5 % pour qu'il y ait 1 mL pour chaque 10 mL de la solution finale et diluer les solutions au volume avec de l'eau. Transvaser une partie aliquote de 10 mL de chaque solution dans un flacon volumétrique de 25 mL et ajouter suffisamment d'acide sulfurique à 50 % pour que l'on ait 4 mL. Refroidir les solutions résultantes à la température ambiante, puis procéder à l'addition de solution d'iodure de potassium-acide ascorbique et au dosage subséquent de l'antimoine de la partie aliquote comme décrit ci-dessus, en utilisant des capsules de 10 ou 40 mm selon les besoins, et une longueur d'onde de 425 nm.

Minerais et concentrés de molybdène

Placer jusqu'à 0,5 g d'échantillon pulvérisé (Remarques 1-3) dans un bécher de 400 mL. Ajouter 1,5 g de chlorate de potassium, humidifier l'échantillon avec 3 mL environ d'eau, puis couvrir le bécher et ajouter avec précaution 20 mL d'acide nitrique concentré. Chauffer à feu doux jusqu'à ce que l'échantillon soit décomposé, puis ajouter 25 mL d'acide sulfurique à 50 % et chauffer jusqu'à la fin de l'émission des oxydes d'azote. Enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire évaporer avec soin la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Laisser refroidir la solution à la température ambiante, puis ajouter environ 10 mL d'eau, couvrir le bécher et ajouter 15 mL d'eau régale fraîchement préparée. Chauffer à feu doux pendant 5 à 10 min, puis enlever le couvercle et faire évaporer la solution à sec (Remarque 16). Procéder à la dissolution des sels et à la réduction et séparation de l'antimoine (III) par co-précipitation avec les oxydes hydratés de lanthane et de fer (III) comme décrit ci-dessus. Dissoudre le précipité et reprécipiter le fer et le lanthane, puis procéder à la séparation de l'antimoine par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate et à son dosage comme décrit ci-dessus, en utilisant une longueur d'onde de 425 nm (Remarque 15).

REMARQUES

1. Les échantillons contenant plus de 150 mg environ de fer ne sont pas recommandés car l'étape de filtration de l'oxyde hydraté mixte est trop lente. On obtient un résultat faible dû à la co-précipitation incomplète de l'antimoine au niveau de 2 mg en présence de plus de 25 mg environ d'aluminium ou d'étain ou de plus de 10 mg de chacun d'eux. Jusqu'à 50 mg de chacun de ces éléments présent seul n'interfère pas dans la co-précipitation de jusqu'à 500 µg d'antimoine.
2. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de silice, utiliser un bécher en Téflon et ajouter 2 ou 3 mL d'acide fluorhydrique concentré après avoir enlevé le couvercle. Faire évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique, puis la laisser refroidir à la température ambiante, ajouter environ 15 mL d'eau et chauffer pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un bécher en verre, la faire évaporer à sec et procéder comme décrit. On obtient un résultat faible si l'excès d'acide sulfurique n'est pas éliminé par évaporation.
3. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de matières insolubles dans les

acides ou si l'on suppose la présence d'un composé d'antimoine insoluble, on peut le décomposer par fusion de la manière suivante:

Mélanger une quantité convenable d'échantillon contenu dans un creuset en nickel (pas en zirconium ni en fer) de 60 mL avec 3 g de peroxyde de sodium et faire fondre avec précaution le mélange au-dessus d'une flamme directe. Laisser refroidir le produit de fusion, puis placer le creuset dans un bécher de 400 mL couvert (Remarque 2) contenant 50 mL d'eau et 25 mL d'acide sulfurique à 50 %. Enlever le creuset immédiatement après la dissolution du produit de fusion et ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50 % pour empêcher (au cas où il y a des chlorures) la perte d'antimoine par volatilisation sous forme de chlorure. Faire évaporer la solution couverte à environ 30 mL, puis enlever le couvercle et faire évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Laisser refroidir la solution à la température ambiante, puis ajouter 15 mL d'eau régale fraîchement préparée, couvrir le bécher et chauffer jusqu'à l'arrêt de l'émission d'oxydes d'azote. Enlever le couvercle et faire évaporer la solution à sec. Dissoudre les sels dans 75 mL d'acide chlorhydrique à 50 % et procéder à la réduction de l'antimoine et à une double co-précipitation comme décrit pour éliminer le nickel.

4. Si l'on ne peut achever l'extraction du xanthate le même jour, laisser le précipité reposer la nuit à cette étape.
5. On peut omettre la thio-urée si l'on sait que l'échantillon contient peu ou pas de cuivre.
6. À moins qu'il n'y ait du molybdène présent, ce qu'indiquerait la couleur jaune pâle de la solution, cette dernière doit être incolore à ce niveau. Il y a suffisamment de chlorure stanneux pour réduire jusqu'à environ 240 mg de fer (III).
7. Pour minimiser l'attaque du verre par l'acide fluorhydrique, il faut procéder immédiatement à l'extraction subséquente de l'antimoine (III) après avoir ajouté l'acide fluorhydrique. De même, il faut laver immédiatement l'entonnoir après l'extraction.
8. La solution de xanthate doit être ajoutée à l'aide d'une pipette à bulbe ou d'un compte-gouttes médical gradué, et il faut procéder à l'extraction sous une hotte de laboratoire. L'exposition prolongée aux vapeurs de xanthate peut provoquer une réaction allergique.
9. Un extrait rougeâtre ou pourpre indique la présence de molybdène.
10. On ne devrait pas employer de béchers en verre car la solution d'hydroxyde de potassium que l'on utilise pour la partie suivante de la méthode peut récupérer de l'antimoine ou du plomb du verre. Les béchers en Téflon peuvent devenir partiellement décolorés (c.-à.-d. brun jaunâtre ou noir) à l'intérieur à cause de l'utilisation d'eau régale pour oxyder l'antimoine en antimoine (V). Avant de réutiliser les béchers, il convient de supprimer cette décoloration en chauffant de l'acide perchlorique aux fumées denses dans le bécher couvert.
11. Le supplément de 0,5 mL d'acide sulfurique à 50 % qui est ajouté à la solution échantillon (par comparaison avec les solutions d'étalonnage) est nécessaire pour réagir avec l'hydroxyde de potassium.
12. Les sels peuvent se cristalliser dans la solution au repos mais ils seront redissous lorsque la solution sera par la suite diluée et bien mélangée.
13. La présence d'arsenic est indiquée par une coloration jaune intense ou orange due à l'iode qui est libéré au cours de la réduction de l'arsenic (V) par l'iodure de potassium. L'iode est ensuite réduit par l'acide ascorbique lors du mélange de la solution.
14. Si la solution est légèrement opalescente, la filtrer (papier sec Whatman n° 42) avant de procéder à la mesure de spectrophotométrie.
15. Si le molybdène a été co-extrait sous forme de xanthate (Remarque 9), les mesures de l'absorbance doivent être faites à 425 nm après avoir laissé reposer la solution toute la nuit pour s'assurer de la formation complète des complexes.

16. Si le résidu devient bleu foncé (c.-à.-d. bleu de molybdène) au refroidissement, ajouter environ 5 à 10 mL d'eau et 2 mL d'acide perchlorique concentré et faire à nouveau évaporer la solution à sec.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut servir au dosage de l'antimoine dans le cuivre métallique et dans les alliages à base de cuivre et de plomb (1).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Determination of antimony in concentrates, ores and non-ferrous materials by atomic-absorption spectrophotometry after iron-lanthanum collection, or by the iodide method after further xanthate extraction"; Talanta; 26:999-1010; 1979.

2. Elkind, A., Goyer, K.H. et Boltz, D.F. "Ultraviolet spectrophotometric determination of antimony as iodoantimonous acid"; Anal Chem; 25:1744-1745; 1953.

3. McChesney, E.W. "Colorimetric micromethod for determination of antimony in biological materials with concomitant determination of bismuth; ibid. 18:146-149; 1946.

4. Lisicki, N.M. et Boltz, D.F. "Ultraviolet spectrophotometric determination of bismuth by iodide and thiourea methods"; Ibid. 27: 1722-1724; 1955.

5. Donaldson, E.M. "Chloroform extraction of metal etnyl xanthates from hydrochloric acid media"; Talanta 23:411-416; 1976.

DOSAGE DE L'ARSENIC DANS LES MINERAIS ET PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE DU BLEU DE MOLYBDÈNE APRÈS SÉPARATION PAR RÉCUPÉRATION AVEC LE FER ET EXTRACTION DU XANTHATE

PRINCIPE

Cette méthode implique la séparation de l'arsenic d'avec les éléments de matrice par co-précipitation avec l'oxyde ferrique hydraté et par extraction sous forme de xanthate (1) puis la formation du complexe d'acide arsénomolybdique hétéropole réduit dans un milieu d'acide sulfurique 0,23 M-molytdate d'ammonium 0,001 M en présence de sulfate d'hydrazine comme réducteur (2). On dose l'arsenic par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance du complexe réduit bleu à 845 nm. L'absorptivité molaire du complexe à cette longueur d'onde est 2,55 x 10^3 $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par l'acide nitrique en présence de brome qui sert d'agent d'oxydation et par les acides chlorhydrique et sulfurique. La solution est évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique et l'arsenic (V) est ensuite co-précipité avec l'oxyde ferrique hydraté dans un milieu ammoniacal. Après reprécipitation pour éliminer les sels sulfatés, le précipité est dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. L'arsenic est enfin réduit en arsenic (III) par le fer (II) dans un milieu d'acide chlorhydrique 11 M et séparé du fer et des autres éléments co-précipités (bismuth, plomb, étain, antimoine, titane et aluminium) par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate éthylique. L'arsenic de l'extrait est oxydé en arsenic (V) par le brome dans du tétrachlorure de carbone puis réextrait dans de l'eau. On dose l'arsenic de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

De nombreux éléments forment des complexes de xanthate éthylique qui peuvent être extraits dans du chloroforme dans des milieux d'acide chlorhydrique dilué, mais seuls le platine (IV), le palladium (II), l'or (III), le rhénium (VII), le sélénium (IV) et le tellure (IV) (ainsi que le sélénium (VI) et le tellure (VI) après réduction par le chlorure) sont extraits complètement, soit dans une grande mesure, dans des milieux d'acide chlorhydrique d'environ 10 à 12 M (3). Le fer (III), le cuivre (II) et le molybdène (VI) sont légèrement extraits d'un milieu d'acide concentré (c.-à.-d. l'acide chlorhydrique 12 M) ainsi que le germanium et l'antimoine (V) sont partiellement extraits sous forme de chlorocomplexes (3,4). Jusqu'à 500 µg au moins de rhénium (VII) et 3 mg de fer (III) ainsi que de cuivre (II) n'interfèrent pas pendant la formation des complexes. Jusqu'à 400 µg environ de sélénium (IV) et 500 µg de tellure (IV) n'interfèrent pas non plus. Cependant, ces éléments sont réduits à l'état élémentaire par le fer (II) au cours de la réduction de l'arsenic. Bien que 25 µg environ de platine (IV) et de palladium (II) et plus de 300 µg d'or (III) interfèrent au cours de la formation des complexes, ces éléments sont presque complètement séparés de l'arsenic pendant la co-précipitation. Jusqu'à 200 µg au moins de platine ainsi que de palladium et jusqu'à 1 mg d'or n'interfèrent pas après une simple séparation par l'hydroxyde d'ammonium du fer et de l'arsenic. Le molybdène résiduel qui reste dans le précipité d'oxydes hydratés n'interfère pas.

Le germanium, le phosphore et le silicium, qui forment des complexes d'acide molybdique hétéropole réduit semblable dans les conditions employées pour la formation du complexe d'arsenic (5) n'interfèrent pas. Le phosphore et le silicium ne sont pas extraits sous forme de complexes de xanthate et l'interférence due au germanium peut être évitée en le volatilisant sous forme de tétrachlorure au cours de l'étape de décomposition de l'échantillon. L'étain (IV), l'antimoine (V) et le bismuth sont co-précipités avec l'arsenic et le fer en milieu ammoniacal. Le bismuth et l'antimoine n'interfèrent pas s'ils ne dépassent pas 50 mg. Cependant, l'étain présent sous forme d'acide métastannique insoluble avant la séparation de l'arsenic par co-précipitation par l'oxyde ferrique hydraté entraîne un faible résultat pour l'arsenic en raison de la formation d'un composé d'étain-arsenic insoluble.

L'interférence est éliminée au cours de la décomposition de l'échantillon en dissolvant l'acide métastannique par l'acide chlorhydrique concentré puis en évaporant la solution aux fumées d'anhydride sulfurique (1).

De grandes quantités de sels sulfatés qui sont retenues dans le précipité d'oxydes hydratés après une simple précipitation peuvent interférer si elles ne sont pas dissoutes complètement dans la solution d'acide chlornydrique 11 M utilisé pour l'extraction du xanthate d'arsenic (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant 0,0001 à 1 % environ d'arsenic mais les matières qui en renferment de plus grandes concentrations peuvent aussi être analysées avec une précision suffisante.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'ARSENIC à 0,1 mg/mL. Dissoudre 0,1320 g de trioxyde d'arsenic pur (As_2O_3) dans 10 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 2 % tiède. Diluer la solution à environ 50 mL avec de l'eau et ajouter 2 gouttes de solution de phénolphtaléine à 0,2 %. Ajouter goutte à goutte de l'acide sulfurique à 10 %, jusqu'à ce que la solution devienne incolore, puis la diluer à 1 L avec de l'eau et la transvaser dans une bouteille en plastique. Préparer une solution à 10 µg/mL en diluant 10 mL de cette solution mère à 100 mL avec de l'eau. Préparer la solution diluée fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE MOLYBDATE D'AMMONIUM à 1 % *m/V* dans de l'acide sulfurique 2,3 M. Ajouter 128 mL d'acide sulfurique concentré à environ 800 mL d'eau et laisser refroidir la solution à la température ambiante. Dissoudre 10 g de molybdate d'ammonium tétrahydraté $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O]$ dans environ 50 mL d'eau tiède et laisser refroidir la solution à la température ambiante. Transvaser les deux solutions dans un flacon volumétrique de 1 L et diluer la solution résultante au volume avec de l'eau. Conserver la solution dans une bouteille en plastique.

SOLUTION DE SULFATE D'HYDRAZINE à 0,5 % *m/V*. Préparer une solution fraîche tous les 5 jours.

SOLUTION DE SULFATE DE FER (III) à 20 mg de fer/mL. Dissoudre 25 g de sulfate ferrique monohydraté dans environ 200 mL d'eau chaude contenant 10 mL d'acide sulfurique à 50 %, puis laisser refroidir la solution et la diluer à 250 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE SULFATE DE FER (II) à 5 % *m/V*. Dissoudre 5 g de réactif dans 100 mL d'acide chlorhydrique concentré chaud et laisser refroidir la solution à la température ambiante. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE XANTHATE ÉTHYLIQUE DE POTASSIUM à 20 % *m/V*. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION D'INDICATEUR À LA PHÉNOLPHTALÉINE à 0,2 % *m/V* dans de l'alcool éthylique. Conserver la solution dans un flacon compte-gouttes.

SOLUTION DE BROME à 20 % *V/V* dans du tétrachlorure de carbone.

EAU DE BROME.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 15 % *V/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 5 % *V/V*.

CHLOROFORME de qualité Reagent A.C.S.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Verser des portions de 15 mL d'eau de brome dans 8 béchers de 150 mL (Remarque 1); puis, à l'aide d'une burette; ajouter dans les 7 derniers, respectivement 0,5; 1; 2,5; 5; 7,5; 10 et 15 mL de la solution étalon diluée d'arsenic à 10 µg/mL. Le contenu du premier bécher constitue le blanc. Chauffer chaque solution jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de brome et, si nécessaire, la faire évaporer à environ 20 mL. Transvaser chaque

solution dans un flacon volumétrique de 50 mL et la diluer à environ 40 mL avec de l'eau. Ajouter 5 mL de solution de molybdate d'ammonium à 1 % et 1 mL de solution de sulfate d'hydrazine à 0,5 %, diluer la solution à environ 48 mL avec de l'eau, puis fermer le flacon et bien mélanger la solution. Déboucher légèrement le flacon et le placer dans un bain-marie bouillant pendant 30 min, puis enlever le flacon, laisser refroidir la solution à la température ambiante dans un bain d'eau froide et la diluer au volume avec de l'eau (Remarque 2). Mesurer l'absorbance de la solution de blanc et de chacune des trois solutions à teneur la plus faible en arsenic à 845 nm par comparaison avec de l'eau, en utilisant des capsules de 40 mm. Mesurer l'absorbance de la solution de blanc et de chacune des 5 solutions à plus faible teneur en arsenic de la même manière, en utilisant des capsules de 20 mm puis, mesurer l'absorbance de la solution de blanc et de chacune des 6 solutions à plus haute teneur en arsenic en utilisant des capsules de 10 mm. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour chaque solution d'arsenic-bleu de molybdène en soustrayant la valeur correspondant du blanc. Tracer la courbe des microgrammes d'arsenic en fonction de l'absorbance pour chaque série de mesure.

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode on analyse en même temps que les échantillons un blanc de réactif auquel on ajoute 80 mg environ de fer (III).

Placer 0,2 à 1 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à 2 mg d'arsenic et un maximum d'environ 150 mL de fer (Remarque 3) dans un bécher de 250 mL. Ajouter 10 mL de solution de brome à 20 %-tétrachlorure de carbone, couvrir le bécher et ajouter 15 mL d'acide nitrique concentré. Laisser la solution reposer pendant environ 15 min, puis la chauffer à feu doux pour enlever le brome et le tétrachlorure de carbone. Laisser refroidir la solution et ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et 25 mL d'acide sulfurique à 50 %. Chauffer la solution jusqu'à ce que cesse l'évolution des oxydes de nitrogène, puis enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et laisser évaporer la solution aux vapeurs de trioxyde de soufre. Refroidir la solution, ajouter environ 100 mL d'eau et 5 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis si nécessaire, ajouter suffisamment de solution de sulfate de fer (III) pour qu'il y ait au moins 80 mg de fer. Couvrir le bécher et chauffer pour dissoudre les sels solubles.

Ajouter suffisamment d'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter le fer sous forme d'oxyde hydraté, puis 5 mL en excès et bouillir la solution pour coaguler le précipité. Laisser reposer, puis filtrer (papier Whatman n° 40) la solution chaude et transvaser les matières insolubles et le sulfate de plomb sur le papier filtre avec un jet d'hydroxyde d'ammomium à 5 %. Laver le papier et le précipité deux fois avec de l'hydroxyde d'ammonium à 5 % et jeter le filtrat. Placer le bécher initial sous l'entonnoir et dissoudre le précipité avec de l'acide chloridrique chaud à 15 % provenant d'un flacon-laveur. Laver le papier trois fois avec la solution chaude d'acide, puis le jeter. Rincer les parois du bécher avec la solution chaude d'acide, puis reprécipiter le fer et filtrer le précipitat comme décrit ci-dessus. Laver le bécher deux fois et le papier ainsi que le précipité trois fois avec de l'hydroxyde d'ammonium à 5 %, puis dissoudre à nouveau le précipité avec de l'acide chlorhydrique à 15 % et recueillir la solution résultante dans le bécher initial. Laver le papier trois fois avec une solution chaude d'acide (Remarque 4), puis le jeter. Rincer les parois du bécher avec la solution chaude d'acide et laisser évaporer la solution à environ 25 mL sur une plaque chauffante (Remarque 5), puis la faire évaporer à environ 3 mL dans un bain-marie chaud. Laisser refroidir la solution à la température ambiante et ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et 3 mL d'eau. À l'aide d'une baguette à embout de caoutchouc, détacher tous les sels qui adhèrent au fond du bécher, puis laver la baguette avec de l'acide chlorhydrique concentré contenu dans un flacon-laveur en plastique.

Laisser reposer les solutions échantillons et de blanc à la température ambiante (Remarque 6) jusqu'à ce que les sels soient dissous (Remarque 7), puis ajouter 10 mL de solution de

sulfate de fer (II) à 5 % fraîchement préparée et bien mélanger les solutions. Transvaser chaque solution dans un entonnoir à décantation de 125 mL marqué à 50 mL, en utilisant de l'acide chlorhydrique concentré pour laver le bécher et, si nécessaire, diluer les solutions à la marque avec de l'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 10 mL de chloroforme dans chaque entonnoir, puis ajouter 1 mL de solution de xanthate éthylique de potassium à 20 % fraîchement préparée, boucher l'entonnoir et extraire immédiatement (Remarque 8) en l'agitant pendant 1 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer la phase de chloroforme dans un entonnoir à décantation de 125 mL. Extraire la phase aqueuse deux nouvelles fois de la même façon avec respectivement des portions de 10 et 5 mL de chloroforme et 1 et 0,5 mL de solution de xanthate, puis laver la phase aqueuse en l'agitant pendant environ 30 s avec 5 mL de chloroforme. Ajouter 5 mL de solution de brome à 20 %-tétrachlorure de carbone aux extraits combinés, boucher l'entonnoir et bien mélanger la solution. Laisser reposer la solution pendant environ 5 min pour s'assurer de l'oxydation complète de l'arsenic (III) en arsenic (V), puis ajouter 15 mL d'eau, boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min (Remarque 9). Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer et jeter la phase de chloroforme-tétrachlorure de carbone. Soutirer la phase aqueuse dans un bécher de 150 mL et laver trois fois l'entonnoir avec de petites fractions d'eau. Ajouter les solutions de lavage à la phase aqueuse. Chauffer la solution résultante à feu doux pour éliminer le brome et l'excès de chloroforme, puis faire évaporer à environ 20 mL et refroidir à la température ambiante.

Si l'échantillon contient 150 µg ou moins d'arsenic, transvaser les solutions de blanc et d'échantillon dans des flacons volumétriques de 50 mL, les diluer dans environ 40 mL avec de l'eau et procéder à la formation du complexe d'acide arséniomolybdique réduit bleu ainsi qu'à la mesure subséquente de l'absorbance comme décrit ci-dessus, en utilisant des capsules de 10, 20 ou 40 mm selon les besoins. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour la solution échantillon en soustrayant celle que l'on obtient pour la solution de blanc de réactif et déterminer la teneur en arsenic de la solution échantillon par comparaison avec la courbe d'étalonnage appropriée.

Si l'échantillon contient plus de 150 µg d'arsenic, transvaser les solutions échantillons et de blanc dans des flacons volumétriques de dimension appropriée (50-200 mL) et les diluer au volume avec de l'eau. Transvaser une partie aliquote identique convenable (jusqu'à 40 mL) de chaque solution dans des flacons volumétriques de 50 mL et procéder à la formation des complexes et à la détermination subséquente de la teneur en arsenic de la partie aliquote comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. La verrerie doit être trempée dans de l'hydroxyde d'ammonium à 25 % puis nettoyée à l'acide nitrique concentré et lavée à l'eau pour éviter la contamination par les savons ou détersifs contenant du phosphate.
2. Le complexe d'acide arséniomolybdique réduit bleu qui se forme dans ces conditions est stable pendant au moins 24 heures (1).
3. Les échantillons qui contiennent plus de 150 mg environ de fer ne sont pas recommandés car l'étape de filtration des oxydes hydratés devient trop lente.
4. Tout le chlorure de plomb présent à ce niveau sera redissous au cours de l'évaporation subséquente de la solution.
5. On obtiendra un résultat faible pour l'arsenic si on laisse la solution s'évaporer à sec sur une plaque chauffante.
6. Étant donné que l'arsenic (V) est réduit par l'ion chlorure dans des milieux d'acide chlorhydrique relativement concentré, l'arsenic (III) sera perdu par volatilisation si la solution est chauffée pour dissoudre les sels.
7. Si la quantité de sels présente est faible, ajouter le volume recommandé de solution de sulfate de fer (II) et transvaser la solution et les sels dans l'entonnoir de séparation comme décrit précédemment. Les sels se

dissoudront pendant le processus d'extraction. En présence d'une grande quantité de sels, il peut devenir nécessaire de laisser la solution reposer pendant la nuit.

8. Étant donné l'instabilité connue d'un grand nombre de complexes de xanthate métallique, il est recommandé de procéder immédiatement à l'extraction après addition du chloroforme et de la solution de xanthate.
9. On obtiendra un résultat faible pour l'arsenic si la phase aqueuse contenant l'arsenic (V) est laissée en contact avec la phase de chloroforme pendant la nuit.

CALCULS

% As_2O_3 = 1,320 x % As

% As_2O_5 = 1,534 x % As

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être utilisée pour mesurer l'arsenic dans les alliages à base de cuivre.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Spectrophotometric determination of arsenic in concentrates and copper-base alloys by the molybdenum blue method after separations by iron collection and xanthate extraction"; Talanta 24:105-110; 1977.

2. American Society for testing and Materials. "Emission spectroscopy-chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E360-70T: 990-991; 1973.

3. Donaldson, E.M. "Chloroform extraction of metal ethyl xanthates from hydrochloric acid media"; Talanta 23:411-416; 1976.

4. Idem. "Spectrophotometric determination of tellurium in concentrates and brasses by chloroform extraction of the tellurium (IV) hexabromide-diantypyrylmethane complex after separations by iron collection and xanthate extraction"; ibid 23:823-827; 1976.

5. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York, Interscience; 278-282; 1959.

DOSAGE DE L'ARSENIC DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE AU BLEU DE MOLYBDÈNE APRÈS SÉPARATION SOUS FORME DE TRICHLORURE D'ARSENIC PAR DISTILLATION

PRINCIPE

Cette méthode (1) est basée sur celle de Rodden (2) et consiste à former le complexe réduit d'acide hétéropolyarséniomolybdique dans un milieu de molybdate d'ammonium 0,001 M-acide sulfurique 0,23 M, en présence de sulfate d'hydrazine comme réducteur. L'arsenic est dosé en mesurant l'absorbance du complexe bleu réduit à environ 845 nm par spectrophotométrie. L'absorptivité molaire du complexe pour cette longueur d'onde est de $2,55 \times 10^3$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$.

GÉNÉRALITÉS

Après séparation de l'arsenic des autres éléments par distillation, sous forme de trichlorure d'arsenic, tel que décrit dans la méthode volumétrique au bromate pour le dosage de l'arsenic (Modes opératoires A et B, p. 417 et 418, Remarque 14) on dose en dernier lieu l'arsenic du distillat, après oxydation de cet élément en arsenic pentavalent (V) par l'acide nitrique.

INTERFÉRENCES

Des quantités modérées de germanium et de phosphore sous forme d'orthophosphate interfèrent dans le dosage de l'arsenic, car ils forment des complexes réduits de l'acide hétéropolymolybdique semblables, dans les conditions utilisées pour la formation du complexe d'arsenic. Le vanadium, le tungstène, le niobium, le tantale, le plomb, le baryum, le strontium, le zirconium, le mercure, l'argent, l'antimoine, le bismuth, le cadmium, le chrome, le cuivre, le fer, le zinc, l'or, le sélénium, le tellure et le titane produisent également des interférences s'ils se retrouvent en grandes quantités (3-8). Le silicium forme un complexe hétéropole avec le molybdate d'ammonium en milieu acide dilué, mais des quantités modérées ne créent pas d'interférence dans le dosage de l'arsenic, car le complexe jaune n'est pas réduit en complexe bleu d'acide silico-molybdique dans les conditions (acidité) utilisées pour la formation et la réduction du complexe d'acide arséniomolybdique (3,6,8)

À l'exception des interférences dues au germanium et au sélénium, on peut éviter les interférences créées par tous les éléments cités précédemment et des ions colorés (nickel, cobalt, cuivre, chrome, cérium et uranium) en séparant l'arsenic de ces éléments et de divers autres (aluminium, beryllium, calcium, indium, gallium, magnésium, manganèse, rhénium, thallium, thorium, étain, métaux du groupe du platine et terres rares) par distillation après transformation en trichlorure dans un milieu d'acide chlorhydrique à 8 M environ (1-3,5,8). Le germanium est quantitativement volatilisé sous forme de tétrachlorure dans les conditions de la distillation de l'arsenic (3,8). L'antimoine est partiellement distillé sous forme de trichlorure aux températures de vapeur supérieures à 107°C (8,9), et à 105°C si la quantité d'antimoine présente pendant la distillation dépasse largement celle de l'arsenic (9). Des microgrammes de germanium (3,6) et des milligrammes d'antimoine (2,3,8) n'entraînent pas d'erreurs significatives dans les résultats du dosage de l'arsenic.

Les acides oxalique, tartrique et citrique de même que les fluorures, les bromures et les agents oxydants n'interfèrent pas dans cette méthode (4). Des agents réducteurs autres que le sulfate d'hydrazine ne devraient pas être présents durant la formation du complexe.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode est valable pour des échantillons contenant de 0,0002 à 3,5 % environ d'arsenic.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'ARSENIC à 0,1 mg/mL. Dissoudre 0,1320 g de trioxyde d'arsenic pur (As_2O_3) dans 100 mL d'acide chlorhydrique concentré (Remarque 1), ajouter environ 200 mL d'eau, refroidir et diluer à 1 L avec de l'eau. Diluer 10 mL de cette solution mère à 100 mL avec de l'eau (1 mL = 10 µg d'arsenic). Préparer la solution diluée fraîche au besoin.

SOLUTION DE MOLYBDATE D'AMMONIUM, 1 % *m/V* dans l'acide sulfurique 2,3 M. Préparer comme décrit dans la méthode spectrophotométrique à récupération avec le fer et à l'extraction du xanthate (p.122).

SOLUTION DE SULFATE D'HYDRAZINE à 0,5 % *m/V*. Préparer une solution fraîche tous les 5 jours.

SOLUTION DE SULFATE D'HYDRAZINE-MOLYBDATE D'AMMONIUM à 0,1 % et 0,005 % *m/V* respectivement. Diluer 100 mL de solution de molybdate d'ammonium à 1 % à environ 900 mL avec de l'eau. Ajouter 10 mL de solution de sulfate d'hydrazine 0,5 % et diluer à 1 L avec de l'eau. Utiliser une solution fraîchement préparée (Remarque 2).

COURBE D'ÉTALONNAGE

Dans 6 béchers de 150 mL (Remarque 3), verser avec une burette respectivement 0,5; 1; 2; 5; 10 et 15 mL de la solution étalon d'arsenic diluée à 10 µg/mL et diluer chaque solution à environ 15 mL avec de l'eau. Ajouter 15 mL d'eau à un 7^{e} bécher pour former le blanc. Ajouter 15 mL d'acide nitrique concentré dans chaque bécher, évaporer la solution à sec au bain-marie et placer le résidu dans une étuve à 130°C (Remarque 4) pendant 30-60 min, jusqu'à élimination complète de l'acide nitrique. Refroidir le bécher, ajouter 30 mL d'une solution de sulfate d'hydrazine à 0,005 % molybdate d'ammonium à 0,1 % et chauffer doucement pour dissoudre le résidu. Verser la solution dans un flacon volumétrique de 50 mL, en utilisant la solution de sulfate d'hydrazine-molybdate d'ammonium pour rincer le bécher et diluer à environ 45 mL avec la même solution. Chauffer le flacon dans l'eau bouillante, compléter au trait de jauge avec la solution de sulfate d'hydrazine-molybdate d'ammonium (Remarque 5). Déterminer l'absorbance de chaque solution d'acide arséniomolybdique réduit à 845 ± 5 nm (Remarque 6) en utilisant celle du blanc comme référence, en employant des cuves de 10 mm. Tracer la courbe des microgrammes d'arsenic en fonction de l'absorbance.

MODE OPÉRATOIRE

Après la séparation de l'arsenic par distillation sous forme de trichlorure, tel que décrit aux modes opératoires A et B (p.417 et 418 , Remarque 14) de la méthode volumétrique au bromate après distillation pour le dosage de l'arsenic, transférer le distillat dans un flacon volumétrique de 250 mL (Remarque 7), diluer au volume avec de l'eau.

Transférer une partie aliquote de 5 à 50 mL des solutions d'échantillon et de blanc, selon la teneur en arsenic présumée, dans des béchers de 150 mL, ajouter 15 mL d'acide nitrique concentré et évaporer les solutions jusqu'à environ 15 à 20 mL sur une plaque chauffante. Placer les béchers dans un bain-marie et évaporer les solutions à sec. Placer le résidu dans une étuve pendant 30 à 60 min jusqu'à l'élimination complète de l'acide nitrique et procéder à la formation du complexe bleu, réduit d'acide arséniomolybdique, comme décrit précédemment. Mesurer l'absorbance de la solution de prise en utilisant le blanc comme référence et déterminer la teneur en arsenic de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage.

REMARQUES

1. Si nécessaire, la solution d'acide chlorhydrique peut être chauffée à feu doux pour faciliter la décomposition du trioxyde d'arsenic mais en évitant de porter à ébullition car on pourrait perdre du trichlorure d'arsenic par volatilisation.
2. La solution mixte de sulfate d'hydrazine-molybdate d'ammonium est instable et devrait être préparée un peu avant l'utilisation. On ne devrait pas employer une solution ayant plus d'une heure (1,7).
3. La verrerie devrait être préalablement trempée dans de l'hydroxyde d'ammonium à 25 % puis lavée à l'acide nitrique concentré et rincée à l'eau pour éviter la contamination par des savons ou détersifs à base de phosphate.
4. Si le résidu est traité à des températures supérieures à 140°C environ, l'arsenic peut être perdu, peut-être par volatilisation, sous forme de pentachlorure (2,5,8).

5. Le complexe bleu, réduit d'acide arséniomolybdique formé dans ces conditions est stable pendant au moins 2 h (1).
6. Le complexe bleu, réduit d'acide arséniomolybdique présente une bande d'absorption intense dans la gamme de longueurs d'onde allant de 830 à 860 nm environ (7). La longueur d'onde exacte de l'absorption maximale du complexe sera déterminée en mesurant l'absorbance de l'une des solutions d'acide arséniomolybdique réduites (par exemple la solution à 100 µg d'arsenic) dans cette gamme de longueurs d'onde à 5 nm d'intervalle par comparaison avec le blanc.
7. Si l'on effectue une double distillation du trichlorure d'arsenic pour enlever du distillat initial de petites quantités de trichlorure d'antimoine distillé en même temps, avant de doser par volumétrie au bromate l'antimoine de la solution restant dans le ballon de distillation (p. 413 , remarque 12), transférer le distillat dans un flacon volumétrique de 500 mL compléter avec de l'eau et procéder comme décrit. Si l'échantillon contient beaucoup plus d'antimoine que d'arsenic et si on n'a pas à doser l'antimoine de la solution restant dans le ballon de distillation, il n'est pas nécessaire d'effectuer la séparation de l'antimoine distillé en même temps par double distillation. De petites quantités d'antimoine ne créent pas d'interférence dans le dosage de l'arsenic par la méthode à l'acide arséniomolybdique réduit (2,3,8).

CALCULS

% As_2O_3 = 1,320 x % as

% As_2O_5 = 1,534 x % as

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut s'appliquer au dosage de l'arsenic dans des alliages de soudure à base de plomb et d'étain, et dans divers métaux et alliages, si la prise est décomposée par traitement au pyrosulfate de potassium et à l'acide sulfurique (10,11). Elle convient aussi à l'analyse des roches et minéraux silicatés après décomposition de la prise par fusion avec du carbonate de sodium et du nitrate de potassium ou avec du carbonate de sodium et du peroxyde de sodium (8). Avec quelques modifications de la technique de décomposition, elle s'applique aussi aux alliages de ferrosilicium et de silicium métallique et au fer, à l'acier, au laiton, au bronze, au plomb en saumon et à l'étain (2,8).

RÉFÉRENCES

1. American Society for Testing and Materials. "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E360-70T: 932-933; 1971.

2. Rodden, C.J. "Colorimetric determination of arsenic in ferrous and non-ferrous alloys"; J Res Natl Bur Stand 24:7-11; 1940.

3. Chaney, A.L. et Magnuson, H.J. "Colorimetric microdetermination of arsenic"; Ind Eng Chem Anal Ed 12:691-693; 1940.

4. Woods, J.T. et Mellon, M.G. "The molybdenum blue reaction: a spectrophotometric study"; ibid 13:760-764; 1941.

5. Sultzaberger, J.A. "Microdetermination of arsenic in biological material"; ibid 15:408-410; 1943.

6. Luke, C.L. et Campbell, M.E. "Determination of impurities in germanium and silicon"; Anal Chem 25:1588-1593; 1953.

7. Boltz, D.F. et Mellon, M.G. "Determination of phosphorus, germanium, silicon, and arsenic by the heteropoly blue method"; ibid 19:873-877; 1947.

8. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals (3rd ed); New York, Interscience; 278-279; 282-288; 291-292; 294-295; 1959.

9. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 70-73; 1953.

10. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:128-130; 1962.

11. Reference 1 ci-dessus; E-46-66; 263-264; E57-60:380-381; 1971.

DOSAGE DU BISMUTH DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE À L'IODURE

PRINCIPE

Le bismuth est dosé par mesure spectrophotométrique à 460 nm de l'absorbance d'une solution contenant l'ion iodobismuthite jaune, formé dans un mélange d'iodure de potassium 0,12 M-acide sulfurique 0,5 M, en milieu réducteur (1,2) (acide hypophosphoreux). L'absorptivité molaire du complexe pour cette longueur d'onde est de 1,07 x 10^3 $L.mol^{-1}.mm^{-1}$.

GÉNÉRALITÉS

La prise est décomposée avec de l'acide nitrique et la matière insoluble dans l'acide est séparée par filtration. On dose le bismuth dans le filtrat obtenu.

INTERFÉRENCES

L'acide hypophosphoreux produit par la réaction d'un acide minéral avec l'hypophosphite de sodium, élimine les interférences dues à l'iode libre pendant la formation du complexe. Ce réducteur empêche l'oxydation par l'air de l'ion iodure en iode et détruit tout l'iode formé par la réaction de l'ion iodure avec divers oxydants [le fer (III)] que peut contenir la solution de prise (1,2).

Les ions colorés (nickel, cobalt, chrome et uranium) et les ions qui forment des composés colorés avec les iodures (platine, palladium, antimoine et étain) ainsi les ions qui forment des iodures insolubles (plomb, thallium, argent, cuivre et cadmium) interfèrent dans cette méthode (1). Le plomb précipite sous forme de sulfate ou d'iodure pendant la formation du complexe, le cuivre et l'argent précipitent sous forme d'iodures. On ne peut pas enlever ces précipités par filtration car ils retiennent le bismuth par occlusion (1,2). Des quantités modérées de molybdène, de titane et de zirconium ne provoquent pas d'interférences.

Remarque: Lorsque les échantillons renferment les éléments interférants ci-dessus ou une certaine quantité de matières insolubles dans l'acide nitrique, on recommande soit la méthode d'extraction diéthyldithiocarbamate-absorption atomique (p. 25), soit la méthode de récupération avec le fer et d'absorption atomique (p. 27).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode convient pour l'analyse d'échantillons contenant environ 0,01 à 10 % de bismuth, mais des matières à plus fortes concentrations peuvent également être analysées avec une précision convenable.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE BISMUTH à 1 mg/mL. Dissoudre 0,5000 g de bismuth métallique pur en chauffant avec 30 mL d'acide nitrique à 30 %. Faire bouillir à feu doux la solution obtenue pendant 10 min environ pour chasser les oxydes d'azote puis refroidir et diluer à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution à 50 µg/mL en diluant 10 mL de cette solution mère à 200 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'IODURE DE POTASSIUM à 10 % *m/V*. Utiliser une solution fraîche.

SOLUTION D'HYPOPHOSPHITE DE SODIUM à 30 % *m/V*. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Dans neuf flacons volumétriques de 50 mL, ajouter avec une burette respectivement 1, 2, 3, 4, 5, 8, 12, 16 et 20 mL de solution étalon de bismuth à 50 µg/mL et diluer chaque solution jusqu'à environ 20 mL avec de l'eau. Ajouter 20 mL d'eau dans un dixième flacon pour former le blanc. Ajouter successivement 3 mL d'acide sulfurique à 50 %, 1 mL de solution fraîche d'hypophosphite de sodium à 30 % et 10 mL de solution fraîche d'iodure de potassium à 10 % dans chaque flacon et bien mélanger. Compléter avec de l'eau et laisser

reposer pendant 10 min (Remarque 1). Déterminer l'absorbance du blanc et les 5 solutions les moins bismuthées à 460 nm, par comparaison avec l'eau comme solution de référence, en utilisant des cuves de 40 mm.

Mesurer l'absorbance du blanc et des huit solutions à plus forte teneur en bismuth en procédant de la même façon, avec des cuves de 10 mm. Corriger les valeurs d'absorbance pour chaque solution d'iodobismuthite en soustrayant la valeur correspondante obtenue avec le blanc. Tracer la courbe µg de bismuth, en fonction de l'absorbance.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, on analyse un blanc de réactif avec les échantillons.

Placer 0,25 à 1 g d'échantillon pulvérisé suivant la teneur en bismuth présumée dans un bécher de 250 mL, humidifier avec de l'eau et ajouter 15 mL d'acide nitrique concentré. Couvrir et faire bouillir à feux doux (Remarque 2) jusqu'à décomposition complète de l'échantillon ou des matières solubles dans l'acide (Remarque 3); ajouter alors 50 mL d'eau et faire bouillir la solution pour éliminer les oxydes d'azote. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un flacon volumétrique de volume approprié (100 à 250 mL) et bien rincer le bécher, le papier et le résidu à l'eau chaude (Remarque 4). Jeter le papier et le résidu. Refroidir le filtrat à la température ambiante et compléter avec de l'eau.

Verser une partie aliquote de 5 à 10 mL de la solution de prise et du blanc dans des flacons volumétriques de 50 mL et effectuer la formation du complexe d'iodure-bismuth puis la mesure de l'absorbance, comme décrit précédemment (Remarque 5) en utilisant des cuves de 10 ou 40 mm, selon les besoins. Corriger la valeur de l'absorbance de la solution de prise en soustrayant la valeur obtenue avec le blanc et déterminer la teneur en bismuth de la partie aliquote par référence à la courbe étalon.

REMARQUES

1. La réduction par l'acide hypophosphoreux étant lente, il est recommandé de laisser reposer la solution pendant 10 min afin d'assurer la disparition complète de tout l'iode libre formé par la réaction de l'ion iodure avec les composants oxydants de la prise.
2. Éviter l'évaporation à sec de la solution de prise. En présence de grandes quantités de silice, la déshydratation peut entraîner des pertes de bismuth par suite de la formation d'un composé "oxy" insoluble occlus par la silice (3).
3. Certains résidus insolubles (des silicates, l'acide métastannique, le trioxyde de tungstène hydraté, des composés du titane et du zirconium par exemple) peuvent être présents à ce stade.
4. En présence de trioxyde de tungstène hydraté jaune, l'acide nitrique à 2 % devrait être utilisé comme solution de lavage pour prévenir la peptisation du précipité.
5. S'il se forme un précipité après l'addition de la solution de iodure de potassium, doser le bismuth par l'une des méthodes décrites dans la remarque du paragraphe "Interférences".

RÉFÉRENCES

1. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York, Interscience; 331-336; 1959.

2. Englis, D.T. et Burnett, B.B. "Determination of trace quantities of bismuth in lead and copper"; Anal Chim Acta 13:574-587; 1955.

3. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 232; 1953.

DOSAGE DU BISMUTH DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE À L'IODURE APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION AU DIÉTHYLDITHIOCARBAMATE ET AU XANTHATE

PRINCIPE

Cette méthode est basée sur la séparation du bismuth d'avec les éléments de matrice par extraction de ces complexes au diéthyldithiocarbamate et xanthate et la formation de l'ion iodobismuthite dans un milieu d'acide sulfurique 1 M-iodure de potassium 0,24 M dans un environnement réducteur d'acide hypophosphoreux. Selon la quantité présente, le bismuth est dosé par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance du complexe jaune à 337 ou 460 nm. Les absorptivités molaires du complexe pour ces longueurs sont respectivement $3,05 \times 10^3$ et $1,12 \times 10^3$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par fusion avec du peroxyde de sodium et le produit de fusion est dissous dans de l'acide sulfurique dilué. On enlève ensuite la silice en la volatilisant sous forme de tétrafluorure de silicium et la solution évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique. Le sulfate de plomb est dissous par traitement au chlorure de sodium et le bismuth est finalement séparé des éléments de matrice, à l'exception du plomb et du thallium (III), par extraction de son complexe de diéthyldithiocarbamate dans un milieu d'hydroxyde de sodium contenant de l'acide citrique, de l'acide tartrique, de l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) et du cyanure de potassium comme agents de complexation. Après extraction du bismuth dans de l'acide chlorhydrique 12 M, le thallium est réduit à l'état monovalent par l'acide sulfureux et le bismuth est séparé de la plus grande partie du plomb co-extrait ainsi que du thallium par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate d'éthyle dans un milieu d'acide chlorhydrique dilué-acide tartrique-chlorure d'ammonium. L'extrait est ensuite traité aux acides nitrique et perchlorique, la solution est évaporée à sec et les sels sont dissous dans de l'acide sulfurique dilué. On dose le bismuth de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

Les ions colorés (nickel, cobalt, chrome et uranium); les ions qui forment des composés colorés solubles avec l'iodure (platine, palladium, antimoine et étain); les ions qui forment des iodures insolubles (plomb, thallium, argent, cuivre et cadmium); et les agents d'oxydation [par exemple le fer (III)] qui libèrent l'iode interfèrent dans le dosage du bismuth sous forme de iodure (2-4). On évite l'interférence de tous ces éléments, à l'exception du plomb et du thallium (III), par la séparation préliminaire du bismuth par extraction au chloroforme de son complexe jaune de diéthyldithiocarbamate dans un milieu d'hydroxyde de sodium fortement alcalin (pH 11,5-12,0) contenant de l'acide citrique, de l'acide tartrique, de l'EDTA et du cyanure de potassium comme agents de complexation. Le plomb et le thalliumn (III) sont respectivement, partiellement et complètement co-extraits sous forme de complexes de diéthyldithiocarbamate (1,5,6). Le bismuth est ensuite séparé de la plus grande partie du plomb co-extrait ainsi que du thallium, après réduction à l'état monovalent par l'acide sulfureux par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate d'éthyle dans un milieu d'acide chlorhydrique 2,5 M-acide tartrique-chlorure d'ammonium. Les petites quantités de plomb (moins de 100 µg) qui sont co-extraites sous forme de xanthate n'interfèrent pas dans le dosage du bismuth lorsque l'on mesure l'absorbance à 460 nm, mais on obtient un résultat élevé si la mesure est faite à 337 nm. Cette interférence est éliminée en lavant l'extrait de xanthate de bismuth avec une solution d'acide chlorhydrique 2,5 M de la même composition que le milieu utilisé pour l'extraction (1).

En l'absence de plomb, le zinc et plus particulièrement le molybdène entraînent des résultats faibles pour le bismuth du fait que le complexe à diéthyldithiocarbamate n'est pas réextrait quantitativement de la phase de chloroforme dans l'acide chlorhydrique concentré. On

peut éviter cette interférence en ajoutant du plomb avant l'extraction du diéthyldithiocarbamate de bismuth. En présence d'à peu près 6 g d'EDTA et 7 g de cyanure de potassium, jusqu'à 500 mg de cuivre (II), de molybdène (VI), de zinc et de nickel, jusqu'à 250 mg de fer (III), jusqu'à 200 mg d'étain (IV), jusqu'à 100 mg de cadmium, d'antimoine (V), de manganèse (II), d'aluminium, de zirconium et de calcium, et jusqu'à 50 mg d'arsenic (V) et de phosphore (V) n'interviennent pas dans l'extraction du bismuth sous forme de complexe de diéthyldithiocarbamate (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons qui contiennent de 0,0001 à 1 % environ de bismuth mais les matières qui renferment des concentrations plus élevées peuvent aussi être analysées avec une précision raisonnable.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE BISMUTH à 0,5 mg/mL. Dissoudre 0,2500 g de bismuth métallique pur dans 20 mL d'acide nitrique concentré et diluer la solution à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution à 5 µg/mL en diluant 5 mL de cette solution étalon et 5 mL d'acide nitrique concentré à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution à 50 µg/mL en diluant 20 mL de la solution mère et 5 mL d'acide nitrique concentré à 200 mL avec de l'eau. Préparer les solutions diluées fraîches selon les besoins.

SOLUTION DE PLOMB à 5 mg/mL. Dissoudre 2,5 g de plomb métallique pur en le chauffant à feu doux avec 150 mL d'acide nitrique à 50 %, puis laisser refroidir la solution à la température ambiante et la diluer à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'HYPOPHOSPHITE DE SODIUM à 15 % *m/V*. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION D'IODURE DE POTASSIUM à 20 % *m/V*. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION D'ACIDE CITRIQUE-ACIDE TARTRIQUE à 25 % *m/V* chaque.

SOLUTION D'EDTA, SEL DE SODIUM DOUBLE-HYDROXYDE DE SODIUM à 12 % *m/V* chaque. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 50 % *m/V*. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

SOLUTION DE CYANURE DE POTASSIUM à 20 % *m/V*. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE DIÉTHYLDITHIOCARBAMATE DE SODIUM à 1 % *m/V*. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE à 20 % *m/V*.

ACIDE SULFUREUX. Eau saturée d'anhydride sulfureux.

SOLUTION DE CHLORURE D'AMMONIUM à 25 % *m/V*.

SOLUTION DE XANTHATE ÉTHYLIQUE DE POTASSIUM à 20 % *m/V*. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE LAVAGE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE-ACIDE TARTRIQUE-CHLORURE D'AMMONIUM. Ajouter 215 mL d'acide chlorhydrique concentré à environ 500 mL d'eau, puis ajouter 25 mL de solution d'acide tartrique à 20 % et 200 mL de solution de chlorure d'ammonium à 25 %, et diluer la solution résultante à 1 L avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

ACIDE NITRIQUE à 50 % *V/V*.

CHLOROFORME de qualité Reagent A.C.S.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Placer des portions de 3 mL d'acide sulfurique à 50 % et 1 mL d'acide nitrique concentré dans treize béchers de 100 mL; puis, à l'aide d'une burette, ajouter dans les cinq premiers béchers, respectivement 1, 2, 4, 6 et 8 mL de la solution étalon diluée de bismuth à 5 µg/mL. À l'aide de la burette, verser dans les sept béchers

suivants, respectivement 1, 2, 3, 4, 6, 8 et 10 mL de la solution étalon diluée de bismuth à 50 µg/mL. Le contenu du dernier bécher forme le blanc de réactif. Faire évaporer chaque solution aux fumées d'anhydride sulfurique et laisser refroidir à la température ambiante. Ajouter 2 mL de solution d'hypophosphite de sodium à 15 % fraîchement préparée dans chaque bécher et mélanger les solutions. Ajouter 5 mL de solution d'iodure de potassium à 20 % fraîchement préparée, bien mélanger les solutions, puis transvaser chacune d'entre elles dans un flacon volumétrique de 25 mL et la diluer au volume avec de l'eau. Laisser les solutions reposer pendant 5 min; puis mesurer l'absorbance de la solution de blanc et de chacune des cinq solutions de la première série à 337 nm en prenant l'eau comme solution de référence, en se servant de cuves de 40 mm. Mesurer l'absorbance de la solution de blanc et de chacune des sept solutions de la seconde série, de la même façon, à 460 nm, en utilisant des cuves de 10 mm, puis mesurer l'absorbance de la solution de blanc et de chacune des quatre solutions à plus faible teneur en bismuth de la seconde série, à l'aide de cuves de 20 mm. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour chaque solution d'iodure de bismuth en soustrayant la valeur correspondante de la solution de blanc. Tracer la courbe des teneurs en microgrammes du bismuth en fonction de l'absorbance de chaque série de mesures.

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode, on analyse un blanc de réactif en même temps que les échantillons.

Placer 0,2 à 0,5 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 1) contenant jusqu'à 2 mg de bismuth dans un creuset de zirconium de 30 mL, ajouter 3 g de peroxyde de sodium et bien mélanger (Remarque 2). Faire fondre avec précaution (pour éviter les éclaboussures) le mélange au-dessus d'une flamme libre et le conserver à l'état fondu pendant environ 30 s pour assurer la décomposition complète de l'échantillon. Laisser le produit de fusion se refroidir, puis placer le creuset dans un bécher en Téflon de 400 mL couvert, contenant environ 80 mL d'eau et 25 mL d'acide sulfurique à 50 %. Après dissolution du produit de fusion, enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'eau. Si nécessaire, ajouter suffisamment de solution de plomb pour qu'il y ait environ 25 mg, puis couvrir la solution (Remarque 3) et la faire évaporer à environ 75 mL. Enlever le couvercle, ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et faire évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour éliminer la silice et le peroxyde d'hydrogène. Laisser refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire évaporer la solution jusqu'à ce qu'il ne reste qu'environ 10 mL d'acide sulfurique (Remarque 4). Laisser refroidir la solution à la température ambiante, ajouter environ 40 mL d'eau et 5 ou 10 g de chlorure de sodium (Remarque 5), puis chauffer à feu doux pour dissoudre les sels de sodium et le sulfate de plomb. Ajouter 20 mL de solution d'acide citrique à 25 %-acide tartrique à 25 %, mélanger la solution (Remarque 6) et ajouter 50 mL de solution d'EDTA à 12 %-hydroxyde de sodium à 12 %. Si nécessaire (Remarque 7), à l'aide d'un pH-mètre ou d'un petit morceau de papier tournesol placé dans la solution, rendre celle-ci alcaline (pH 7-11) en ajoutant de la solution d'hydroxyde de sodium à 50 %. Laisser refroidir la solution résultante à la température ambiante dans un bain d'eau froide, puis ajuster le pH à 11,75 ± 0,25 à l'aide de la solution d'hydroxyde de sodium à 50 %.

Transvaser les solutions de blanc et d'échantillon dans des entonnoirs à décantation de 250 mL, ajouter 30 mL de solution de cyanure de potassium à 20 % fraîchement préparée et bien mélanger les solutions. Ajouter 5 mL de solution de diéthyldithiocarbamate de sodium à 1 % fraîchement préparée, puis 10 mL de chloroforme (Remarque 8), fermer chaque entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer l'extrait de chloroforme dans un entonnoir à décantation de 125 mL marqué à 75 mL (Remarque 9). Extraire la phase aqueuse deux nouvelles fois de la même façon avec des portions de 10 et 5 mL de chloroforme, puis la laver en l'agitant pendant 30 s environ avec 5 mL de chloroforme. Ajouter 16 mL d'acide chlorhydrique concentré aux extraits combinés, boucher l'entonnoir et l'agiter pendant

2 min. Laisser reposer pendant quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer et jeter la couche de chloroforme. Ajouter des portions de 2 mL de solution d'acide tartrique à 20 % et d'acide sulfureux, et 15 mL de solution de chlorure d'ammonium à 25 % à la solution restante, la diluer à 75 mL avec de l'eau et bien la mélanger. Ajouter 10 mL de chloroforme, puis 1 mL de solution de xanthate éthylique de potassium à 20 % fraîchement préparée, boucher l'entonnoir et extraire immédiatement (Remarque 10) en l'agitant pendant 1 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer.

Si l'échantillon contient de 40 µg ou moins de bismuth, soutirer les extraits d'échantillon et de blanc dans des entonnoirs à décantation de 125 mL. Extraire la phase aqueuse trois nouvelles fois de la même façon avec des portions de respectivement 10, 5 et 5 mL de chloroforme et 1; 0,5 et 0,5 mL de solution de xanthate. Ajouter 30 mL de solution de lavage d'acide chlorhydrique-acide tartrique-chlorure d'ammonium aux extraits combinés, puis boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Après séparation des couches, soutirer la phase de chloroforme dans un bécher de 150 mL. Ajouter 5 mL de chloroforme et 0,5 mL de solution de xanthate à la phase aqueuse et agiter l'entonnoir pendant 1 min. Laisser les couches se séparer, puis soutirer la phase de chloroforme dans le bécher contenant l'extrait initial. Extraire une nouvelle fois la phase aqueuse de la même façon, puis la laver en l'agitant pendant environ 30 s avec 5 mL de chloroforme. Ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50 % et 1 mL d'acide perchlorique concentré aux extraits combinés et chauffer le mélange au bain-marie pour éliminer le chloroforme. Couvrir le bécher, chauffer la solution jusqu'à la fin de l'émission d'oxydes d'azote, puis enlever le couvercle, rincer les parois du béchers avec de l'eau et faire évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique ou presqu'à sec (Remarque 11). Laisser refroidir le bécher, ajouter 1 mL d'acide nitrique à 50 % et 3 mL d'acide sulfurique à 50 %, puis faire à nouveau évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Laisser refroidir la solution à la température ambiante, puis procéder à la formation du complexe d'iodure de bismuth et à la mesure de l'absorbance à 337 nm comme décrit ci-dessus, en utilisant des cuves de 40 mm. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour la solution échantillon en soustrayant celle que l'on obtient pour la solution de blanc de réactif et doser le bismuth de la solution échantillon en se référant à la courbe d'étalonnage appropriée.

Si l'échantillon contient entre 40 et 500 µg de bismuth, soutirer les extraits d'échantillon et de blanc dans des béchers de 150 mL. Extraire trois nouvelles fois la phase aqueuse comme décrit ci-dessus, puis ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50 % et 1 mL d'acide perchlorique concentré aux extraits combinés et procéder à l'élimination du chloroforme, à la formation du complexe d'iodure de bismuth et au dosage du bismuth de la solution échantillon comme décrit ci-dessus, en utilisant des cuves de 10 ou de 20 mm selon le cas et une longueur d'onde de 460 nm.

Si l'échantillon contient plus de 500 µg de bismuth, traiter les extraits de l'échantillon combinés et du blanc combinés avec 10 mL d'acide nitrique à 50 % et 1 mL d'acide perchlorique concentré comme décrit ci-dessus, et faire évaporer les solutions aux fumées d'anhydride sulfurique ou presqu'à sec (Remarque 11). Laisser refroidir les béchers, ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50 % et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Laisser refroidir les solutions à la température ambiante, puis les transvaser dans des flacons volumétriques de dimension appropriée (50-200 mL) et les diluer au volume avec de l'eau. Placer une partie aliquote identique convenable (jusqu'à 40 mL) de chacune des solutions dans des béchers de 150 mL et ajouter 3 mL d'acide sulfurique à 50 %. Faire évaporer les solutions aux fumées d'anhydride sulfurique, puis procéder à la formation des complexes et à la détermination de la teneur en bismuth de la partie aliquote comme décrit ci-dessus, en utilisant une longueur d'onde de 460 nm.

REMARQUES

1. On ne devrait pas utiliser de plus gros échantillons à moins d'augmenter parallèlement le volume de la solution d'EDTA-hydroxyde de sodium qui est utilisée à des fins de masquage.
2. Si l'échantillon contient peu ou pas de matières insolubles dans les acides, on peut la décomposer par les acides dans un bécher en Téflon de la façon suivante:

   Ajouter 10 mL de solution de brome à 20 %-tétrachlorure de carbone, couvrir le bécher et ajouter 15 mL d'acide nitrique concentré. Laisser la solution reposer pendant environ 15 min, puis la chauffer à feu doux pour éliminer le brome et le tétrachlorure de carbone. Ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 50 %, chauffer la solution à feu doux jusqu'à la fin de l'émission d'oxydes d'azote, puis enlever le couvercle et ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et, si nécessaire, suffisamment de solution de plomb à 0,5 % pour qu'il y en ait environ 25 mg. Faire évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique, puis procéder comme décrit.
3. Il faut garder la solution presque complètement couverte au cours de l'évaporation initiale pour éviter toute perte par éclaboussure.
4. On obtiendra un résultat faible si la solution est évaporée à sec. Dans ce cas, ajouter des portions de 20 mL d'acide sulfurique à 50 % et d'eau, chauffer pour dissoudre les sels, puis faire évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique et procéder comme décrit.
5. Il faut utiliser environ 10 g de chlorure de sodium en présence de 250 mg environ ou plus de plomb.
6. Si l'on ne peut procéder à l'extraction du diéthyldithiocarbamate et du xanthate le même jour, laisser la solution reposer toute la nuit à ce point. L'addition de la solution d'EDTA-hydroxyde de sodium n'est pas gênante, sauf que l'EDTA précipitera de la solution acide en cas de repos prolongé.
7. Un pH-mètre n'est nécessaire que dans le cas des solutions de cuivre et de nickel fortement colorées à faible teneur en fer. En présence d'une quantité appréciable de fer, ajouter de la solution d'hydroxyde de sodium à 50 % jusqu'à ce que la solution change de couleur par suite de la formation du complexe brun-rouge de fer (III)-EDTA.
8. Il n'est pas recommandé d'utiliser du tétrachlorure de carbone à la place du chloroforme pour l'extraction du bismuth dans les solutions contenant une quantité appréciable de plomb. Le diéthyldithiocarbamate de plomb qui est moins soluble dans ce solvant, précipite dans la phase organique et peut interférer mécaniquement avec l'extraction du bismuth.
9. Il faut bien vider l'entonnoir à décantation après l'avoir lavé pour éviter la dilution d'acide chlorhydrique concentré utilisé pour la réextraction subséquente du bismuth.
10. Étant donné l'instabilité bien connue d'un grand nombre des complexes de xanthates de métaux, il est recommandé de procéder à l'extraction immédiatement après l'addition du chloroforme et de la solution de xanthate.
11. La petite quantité d'acide sulfurique qui est présente se forme pendant l'oxydation à l'acide nitrique du xanthate dans l'extrait.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut servir au dosage du bismuth dans les alliages à base de plomb, d'étain et de cuivre (1).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Spectrophotometric determination of bismuth in concentrates and nonferrous alloys by the iodide method after separations by diethyldithiocarbamate and xanthate extraction"; Talanta 25:131-136; 1978.

2. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York; Interscience; 332-334; 1959.

3. Englis, D.T. et Burnett, B.B. "Determination of trace quantities of bismuth in lead and copper"; Anal Chem Acta 13:574-587; 1955.

4. Lisicki, N.M. et Boltz, D.F. "Ultraviolet spectrophotometric determination of bismuth by iodide and thiourea methods"; Anal Chem 27: 1722-1724; 1955.

5. Bode, H. "Systematic studies on the use of diethyldithiocarbamate in analysis-IV: The formation of metal diethyldithiocarbamate and their extractability with respect to the pH of the solution"; Z Anal Chem 144:165-186; 1955.

6. Idem. "Systematic studies on the application of diethyldithiocarbaminates (DDTC) in analysis-II: Formation of metal-diethyldithiocarbaminates and their extractability in dependence on the pH value of the solution"; ibid 143:182-195; 1954.

DOSAGE DU CHROME DANS LES MINERAIS DE FER ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT ET DANS LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS, PAR LA MÉTHODE À L'S-DIPHÉNYLCARBAZIDE

PRINCIPE

Le chrome est par mesure spectrophotométrique à 540 nm, de l'absorbance d'une solution du complexe 2:3 rouge-violet formé par le chrome (VI) et le s-diphénylcarbazide dans un milieu d'acide sulfurique 0,1 M après transformation du chrome à l'état hexavalent dans un milieu d'acide sulfurique 0,25 M et de persulfate d'ammonium en présence de nitrate d'argent comme catalyseur (1-3). L'absorptivité molaire du complexe pour cette longueur d'onde est $3,16 \times 10^3 L.mol^{-1}.mm^{-1}$.

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par fusion avec du peroxyde de sodium ou avec un mélange de carbonate de sodium-peroxyde de sodium pour transformer le chrome en ion chromate soluble. La masse fondue est traitée par digestion dans l'eau et les oxydes hydratés et divers autres éléments sont éliminés par filtration. Le vanadium, s'il se retrouve en grandes quantités, est séparé du chrome par extraction au chloroforme de son complexe avec la 8-hydroxyquinoléine. On dose le chrome de la solution obtenue, ou la solution précédente si le vanadium ne se retrouve pas en grandes quantités.

INTERFÉRENCES

Le cuivre (II), le cobalt et le nickel créent des interférences dans le dosage du chrome par suite des couleurs de fond qu'ils donnent à la solution. Le manganèse provoque une interférence par suite de la formation simultanée d'ion permanganate pourpre pendant l'oxydation. Le fer (III) interfère par la formation d'un complexe brun ou jaune brun avec le diphénylcarbazide (1). Tous les éléments interférants cités précédemment, ainsi que le titane, le zirconium, le magnésium et le calcium, sont séparés du chrome par filtration de leurs oxydes hydratés, après digestion de la masse fondue de peroxyde de sodium ou du mélange de carbonate de sodium et de peroxyde de sodium dans l'eau.

Le vanadium (V) n'est pas séparé du chrome par cette méthode et il interfère en formant avec la diphénylcarbazide un complexe fortement coloré en jaune (2). En raison de l'instabilité de ce complexe (c.-à.-d. altération de la couleur), l'interférence provoquée par de petites quantités de vanadium (moins de 10 fois la teneur en chrome) est facilement éliminée et minimisée en laissant la solution de prise reposer pendant 10 min environ avant de mesurer l'absorbance de la solution du complexe de chrome (1). On évite l'interférence due aux grandes quantités de vanadium en séparant ce métal du chrome par extraction au chloroforme de son complexe avec la 8-hydroxyquinoléine en milieu légèrement acide (1,2) (pH 4 environ).

Le molybdène (VI), le mercure (I) et le mercure (II) forment respectivement des complexes violet et violet-bleu avec le diphénylcarbazide, mais en raison de la faible sensibilité de ces complexes, ces éléments ne créent pas d'interférence jusqu'à environ 20 mg (2). Les agents oxydants et réducteurs interfèrent pendant la formation du complexe. La présence de baryum et de plomb entraîne de faibles résultats pour le chrome, car ils forment des chromates insolubles qui sont éliminés avec les précipités d'oxydes hydratés pendant la filtration initiale de la solution de prise (3).

DOMAINE D'APPLICATION

La méthode s'applique aux minerais de fer et aux produits du traitement contenant de 0,002 à 1 % environ de chrome et aux roches et minéraux silicatés contenant plus de 0,001 % de chrome environ.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE CHROME à 0,1 mg/mL. Dissoudre 0,2829 g de bichromate de potassium pur (séché à 105°C pendant 1-2 h) dans l'eau et compléter à 1 L. Diluer 10 mL de cette solution-mère à 100 mL avec de l'eau (solution à 10 µg/mL) (Remarque 1).

SOLUTION DE s-DIPHÉNYLCARBAZIDE (1,5 - diphénylcarbazide) à 0,25 % *m/V*, dans de l'acétone exempte d'eau (Remarque 2).

SOLUTION DE NITRATE D'ARGENT à 1 % *m/V*.

SOLUTION DE PERSULFATE D'AMMONIUM à 10 % *m/V*. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION DE 8-HYDROXYQUINOLÉINE (8-QUINOLÉINOL) à 0,25 % *m/V*. Dissoudre 0,125 g du réactif dans 0,5 mL d'acide acétique concentré et compléter à 50 mL avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE, 2 M. Lentement et tout en agitant, verser 55 mL d'acide sulfurique concentré, dans environ 400 mL d'eau dans un bécher de 1 L en pyrex. Refroidir à la température ambiante, transvaser dans un flacon volumétrique de 500 mL et diluer au trait de jauge avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE à 10 % *V/V*.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SOUDE à 10 % *V/V*.

SOLUTION DE CARBONATE DE SOUDE à 1 % *m/V*.

CHLOROFORME de qualité Reagent A.C.S.

EAU BIDISTILLÉE OU EAU DISTILLÉE EXEMPTE DE SUBSTANCES RÉDUCTRICES.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Verser 5 mL d'acide sulfurique 2 M dans 8 béchers de 150 mL respectivement; ajouter alors avec une burette, aux 7 derniers béchers 0,5, 1, 2, 3, 4, 6 et 8 mL respectivement de solution étalon de chrome diluée à 10 µg/mL. Le contenu du premier bécher constitue le blanc. Diluer le contenu de chaque bécher à environ 50 mL avec de l'eau, ajouter 1 mL de solution de nitrate d'argent à 1 % et 5 mL de solution de persulfate d'ammonium à 10 %. Couvrir les béchers et faire bouillir les solutions pendant 10 à 20 min afin d'assurer la décomposition complète du persulfate en excès (Remarque 3). Refroidir à la température ambiante et, si nécessaire, filtrer les solutions obtenues (papier filtre Whatman n° 42 et pâte de papier) dans des flacons volumétriques de 100 mL pour éliminer complètement tout précipité de chlorure d'argent. Diluer chaque solution à environ 90 mL avec de l'eau bidistillée ou de l'eau distillée exempte de substances réductrices et ajouter 2 mL de solution de diphénylcarbazide à 0,25 % (Remarques 4 et 5). Compléter avec de l'eau, mélanger et laisser reposer les solutions pendant 10 min. Déterminer l'absorbance de chacune des 5 premières solution de chrome-dipnénylcarbazide à 540 nm par comparaison avec le blanc comme solution de référence, en utilisant des cuves de 40 mm. Déterminer l'absorbance de chacune des 6 dernières solutions de la même façon avec des cuves de 20 mm. Tracer la courbe du nombre de microgrammes de chrome en fonction de l'absorbance pour chacune des séries de mesures.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, on analyse un blanc de réactif avec les échantillons.

A - Minerais de fer et produits de traitement

a) Rapport vanadium/chrome inférieur à 10:1

Placer 0,4 à 1 g d'échantillon en poudre, selon la teneur présumée en chrome, dans un creuset de 30 mL en porcelaine, en nickel, en zirconium ou en fer exempt de chrome (Remarque 6). Ajouter un excès 10 fois plus grand de peroxyde de sodium et bien mélanger. Couvrir le creuset, faire fondre le mélange au-dessus d'une flamme basse et maintenir en fusion pendant quelques minutes pour assurer la décomposition complète de la prise. Laisser refroidir la masse fondue et placer le creuset et son couvercle dans un bécher de 400 mL (couvert) contenant environ 100 mL d'eau. À la fin de la réaction subséquente, retirer le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés à l'eau chaude puis faire bouillir la solution pendant 10 min au moins pour détruire le peroxyde résiduel (Remarque 7). Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un flacon volumétrique de 200 mL et bien rincer

le bécher, le papier et le précipité à l'eau chaude. Jeter le papier et le précipité. Refroidir le filtrat à la température ambiante, diluer au volume avec de l'eau.

Transférer des parties aliquotes identiques de 5 à 40 mL de blanc et de solution de prise dans des béchers de 150 mL et, si nécessaire, diluer à 40-45 mL avec de l'eau. En utilisant un pH-mètre, neutraliser les solutions jusqu'à pH 5 ± 2 avec de l'acide sulfurique à 10 % et de l'hydroxyde de sodium si nécessaire. Ajouter 5 mL d'acide sulfurique 2 M et diluer les solutions obtenues à environ 50 mL avec de l'eau. Procéder à l'oxydation du chrome par le persulfate d'ammonium-nitrate d'argent (Remarque 8) et la formation subséquente du complexe diphénylcarbazide, comme décrit précédemment (Remarque 5). Laisser reposer les solutions pendant 10 min puis mesurer l'absorbance de la solution de prise par comparaison avec le blanc de réactif en utilisant, suivant le cas, des cuves de 20 ou 40 mm et déterminer la teneur en chrome de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage appropriée.

b) Rapport vanadium: chrome supérieur à 10:1

Transvaser dans des béchers de 50 mL des parties aliquotes identiques de 5 à 25 mL du blanc et de la solution de prise obtenus après filtration de la solution aqueuse de la masse de peroxyde de sodium fondue. Si nécessaire, diluer les solutions à environ 25 mL avec de l'eau et à l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH à 4 environ avec de l'acide sulfurique à 10 % (Remarque 9). Verser les solutions dans des entonnoirs à décantation de 60 mL et ajouter 1 mL de solution de 8-hydroxyquinoléine à 0,25 % (Remarque 10). Mélanger et extraire le complexe noir-rougeâtre de 8-hydroxyquinoléine-vanadium en agitant deux fois avec des portions successives de 5 mL de chloroforme, chaque fois pendant 30-60 s. Jeter chaque extrait. Ajouter une portion additionnelle de 1 mL de solution de 8-hydroxyquinoléine et procéder 2 ou 3 fois de nouveau à l'extraction des solutions, comme décrit précédemment, jusqu'à ce que la phase chloroforme devienne pratiquement incolore. Transférer les solutions dans des béchers de 150 mL, chauffer à feu doux pour chasser le chloroforme résiduel, puis évaporer les solutions à 20-25 mL. Refroidir et, si nécessaire, neutraliser les solutions jusqu'à pH 5 ± 2 avec de l'hydroxyde de sodium à 10 %. Ajouter 5 mL d'acide sulfurique 2 M, diluer les solutions obtenues à environ 50 mL avec de l'eau et procéder à l'oxydation puis au dosage du chrome comme décrit précédemment.

B - Roches et minéraux silicatés

Placer 1 à 2 g d'échantillon en poudre, selon la teneur présumée en chrome, dans un creuset de 30 mL en platine et calciner à environ 400°C pendant près de 10 min (Remarque 11). Refroidir, ajouter 5 g de carbonate de sodium et 0,1 g de peroxyde de sodium, bien mélanger et recouvrir le mélange avec une quantité additionnelle de 1 g de carbonate de sodium. Placer un couvercle en platine sur le creuset, faire fondre le mélange au-dessus d'un chalumeau (Remarque 12) et laisser refroidir le mélange fondu.

Transférer le creuset et son contenu dans un bécher (couvert) de 400 mL, contenant environ 100 mL d'eau et chauffer à feu doux pour désagréger le produit fondu. Retirer le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés à l'eau chaude et faire bouillir la solution pendant 10 min au moins pour détruire le peroxyde résiduel (Remarque 7). Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un flacon volumétrique de 200 mL et bien rincer le bécher, le papier et le précipité avec une solution chaude de carbonate de sodium à 1 %. Jeter le papier et le précipité (Remarque 13). Diluer le filtrat au trait de jauge avec de l'eau et, selon la teneur en vanadium, procéder au dosage du chrome comme décrit aux modes opératoires A a) ou A b).

REMARQUES

1. La verrerie devrait être lavée avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 25 % puis bien rincée à l'eau distillée. On ne devrait pas employer de solution de nettoyage à base d'acide chromique.
2. Une solution de diphénylcarbazide dans de l'acétone exempte d'eau, de qualité Reagent A.C.S., peut être conservée pendant des mois

sans décoloration appréciable ou perte de sensibilité au chrome. On devrait jeter la solution lorsqu'elle brunit (4).

3. Une formation incomplète du complexe, résultant de la réduction possible du chrome (VI) par des impuretés réductrices contenues dans les réactifs employés (c.-à.-d. l'eau et l'acide sulfurique) est contrebalancée en faisant subir une oxydation aux solutions employées pour la préparation des courbes d'étalonnage.
4. En raison des variations possibles entre les différents lots de s-diphénylcarbazide, on devrait tracer une nouvelle courbe d'étalonnage pour chaque lot.
5. La formation du complexe diphénylcarbazide-chrome est presque instantanée, mais l'absorbance de cette solution diminue lentement, au repos, par suite de la légère instabilité du complexe (1). Une période de repos d'environ 10 min étant nécessaire pour éliminer ou minimiser les interférences provoquées par de petites quantités de vanadium pendant l'analyse de l'échantillon, il est recommandé de mesurer l'absorbance des solutions de prise et d'étalonnage dans un délai de 10 à 20 min après l'addition de la solution de diphénylcarbazide pour compenser l'erreur due à l'altération de la couleur. Par conséquent, la solution de diphénylcarbazide devrait être ajoutée seulement à un nombre de solutions qui peuvent être convenablement manipulées dans cet intervalle de temps.
6. On devrait employer des creusets en acier extra-doux. Des creusets ordinaires en fer peuvent contenir d'importantes quantités de chrome.
7. Étant donné que le peroxyde réduit le chrome (VI) en chrome trivalent en solution acide, il faut que le peroxyde résiduel soit détruit par ébullition avant l'acidification d'une partie aliquote du filtrat obtenu. Une ébullition pendant 10 min est généralement suffisante pour des solutions contenant du fer, du manganèse ou d'autres catalyseurs actifs de décomposition (le nickel, par exemple). Il faut au moins 30 min, en l'absence de ces éléments (5). Si une coloration rouge ou rose due à l'ion permanganate se manifeste après 10 min d'ébullition, ajouter 1 mL d'alcool éthylique pour réduire le permanganate et faire bouillir la solution pendant 10 autres minutes (3).
8. Les dernières traces de peroxyde étant difficiles à éliminer par ébullition de la solution alcaline (Remarque 7) la solution obtenue après l'acidification de la partie aliquote du filtrat doit être traitée avec le persulfate d'ammonium et le nitrate d'argent afin d'assurer la transformation complète du chrome en chrome hexavalent avant la complexation (5).
9. Du méthylorange (quelques gouttes d'une solution aqueuse à 0,02 %) peut être ajouté aux solutions de blanc et d'échantillon, et le réglage du pH peut être effectué en ajoutant goutte à goutte la solution acide jusqu'au virage de l'indicateur d'un jaune pur. L'indicateur sera détruit pendant l'oxydation subséquente (1,3).
10. Il suffit de 1 mL de solution de 8-hydroxyquinoléine à 0,25 % pour complexer 0,2 à 0,3 g de vanadium (1). L'excès de réactif est éliminé de la solution pendant l'extraction subséquente du complexe de vanadium. Le molybdène et l'uranium sont également extraits dans ces conditions. Le tungstène forme un composé de 8-hydroxyquinoléine dont la solubilité dans le chloroforme n'est pas très grande. Le précipité se rassemble à l'interface chloroforme-eau et crée des interférences en empêchant la réunion des gouttelettes de chloroforme après l'agitation (2).
11. La calcination de l'échantillon oxyde toutes les substances réductrices qui pourraient attaquer le creuset en platine pendant la fusion (3).
12. Pour minimiser l'attaque du creuset de platine par le peroxyde de sodium, la fusion ne doit pas se prolonger inutilement.
13. Avant de jeter le papier et le précipité, dissoudre ce dernier dans l'acide chlorhydrique dilué (10 %). Tout résidu noir,

insoluble dans l'acide et restant sur le papier à ce stade, est probablement constitué de chromite et ne devrait pas être jeté. Il devrait être décomposé, après calcination du papier, par une deuxième fusion avec du carbonate de sodium et du peroxyde de sodium, et le filtrat subséquent devrait être ajouté au filtrat initial (3).

CALCUL

$\% Cr_2O_3 = 1{,}461 \times \% Cr$

AUTRES APPLICATIONS

En utilisant le procédé de fusion approprié, cette méthode peut probablement servir au dosage du chrome dans l'argile, le schiste argileux, le calcaire, la dolomie, les minerais de titane et leurs produits de traitement.

RÉFÉRENCES

1. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York, Interscience; 392-401; 1959.

2. Idem. "Determination of chromium, vanadium and molybdenum in silicate rocks"; Ind Eng Chem Anal Ed 8:336-341; 1936.

3. Maxwell, J.A. "Rock and mineral analysis"; New York, Interscience; 457-461; 1968.

4. Urone, P.F. "Stability of colorimetric reagent for chromium, s-diphenylcarbazide, in various solvents"; Anal Chem 27:1354-1355; 1955.

5. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 8:324-327; 1963.

DOSAGE DU COBALT DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE AU THIOCYANATE

PRINCIPE

On dose le cobalt par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance à 610 nm du complexe bleu de cobalt (II)-thiocyanate formé à pH 3,5 à 4,0 dans un milieu de thiocyanate d'ammonium 3,2 M après extraction du complexe dans un mélange d'alcool isoamyle et d'éther diéthyle (1-3).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et perchlorique. La solution est évaporée aux fumées d'acide perchlorique et les sels sont dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. On dose le cobalt de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

Le fer (III) et le vanadium (V) forment des complexes de thiocyanate respectivement rouge et bleu, qui sont extraits en partie dans un mélange d'alcool isoamyle et d'éther diéthyle dans les conditions utilisées pour l'extraction du complexe de cobalt. On évite l'interférence due au fer (III) en le réduisant à l'état ferreux avec du thiosulfate de sodium puis en complexant le fer (II) avec du phosphate de sodium et de l'acide tartrique. L'acide tartrique élimine aussi l'interférence causée par le vanadium (1).

Le processus d'extraction élimine l'interférence causée par les ions colorés (chrome, nickel et cuivre). Le manganèse, le zinc, le titane, le molybdène, l'uranium, l'aluminium, le calcium, le magnésium, le phosphore, le bismuth, l'arsenic et le plomb ne créent pas d'interférence (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons qui contiennent de 0,01 à 2 % environ de cobalt.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE COBALT à 0,4 mg/mL. Dissoudre 0,2000 g de cobalt métallique pure (Remarque 1) en le chauffant à feu doux avec 20 mL d'acide chlorhydrique à 50 %. Laisser refroidir la solution résultante et la diluer à 500 mL avec de l'eau. Transvaser une partie aliquote de 10 mL de cette solution mère dans un bécher de 100 mL et ajouter goutte à goutte suffisamment d'hydroxyde d'ammonium à 50 % (Remarque 2) pour que la solution devienne juste alcaline. Ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à 50 % jusqu'à ce que la solution devienne juste acide, puis, à l'aide d'une pipette, ajouter 4 mL en excès. Transvaser la solution résultante dans un flacon volumétrique de 100 mL et la diluer au volume avec de l'eau. Préparer la solution diluée à 40 µg/mL fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE PHOSPHATE DE SODIUM-THIOSULFATE DE SODIUM à respectivement 3,13 % et 12,5 % *m/V*. Dissoudre 125 g de thiosulfate de sodium pentahydraté ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) et 31,25 g de phosphate de sodium dodécahydraté ($Na_3PO_4.12H_2O$) dans de l'eau et diluer la solution à 1 L.

SOLUTION DE THIOCYANATE D'AMMONIUM à 60 % *m/V*.

SOLUTION D'ACÉTATE D'AMMONIUM à 70 % *m/V*.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE à 50 % *m/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 50 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 2 % et 50 % *V/V* (Remarque 3).

SOLUTION D'ALCOOL ISOAMYLE-ÉTHER DIÉTHYL à respectivement 75 % et 25 % *V/V* (Remarque 4).

COURBE D'ÉTALONNAGE

Placer dans sept entonnoirs à décantation de 60 mL (Remarque 5) des portions de 10 mL de solution de thiocyanate d'ammonium à 60 %, de 8 mL de solution de phosphate de sodium à 3,13 %-thiosulfate de sodium à 12,5 %, de 2 mL de solution

d'acétate d'ammonium à 70 % et de 4 gouttes de solution d'acide tartrique à 50 %. Dans les six derniers entonnoirs, ajouter à l'aide d'une burette respectivement 0,5; 1, 2, 3, 4 et 5 mL de la solution étalon diluée de cobalt à 40 µg/mL (Remarque 6), puis 4,5; 4, 3, 2 et 1 mL d'acide chlorhydrique à 2 % dans les entonnoirs où l'on a ajouté de 0,5 à 4 mL de solution de cobalt (Remarque 7). Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique à 2 % dans le premier entonnoir, ce qui constitue la solution de blanc. À l'aide d'une pipette, ajouter 10 mL de solution d'alcool isoamyle à 75 %-éther diéthyle à 25 % dans chaque entonnoir, puis les fermer et les agiter pendant 1 minute. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer et jeter la phase aqueuse intérieure ainsi que quelques gouttes de la couche organique. Mesurer l'absorbance de chaque extrait (Remarque 8) à 610 nm par comparaison avec l'eau, en se servant de cuve de 20 mm. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour chaque extrait de thiocyanate de cobalt en soustrayant celle de l'extrait de blanc. Tracer la courbe de la teneur en microgrammes de cobalt en fonction de l'absorbance.

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode on utilise un blanc de réactif parallèlement aux échantillons.

Selon la teneur prévue en cobalt, placer 0,5-2 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher en Téflon de 250 mL. Couvrir le bécher et ajouter des portions de 10 mL des acides chlorhydrique et nitrique concentrés. Chauffer le mélange à feu doux pendant environ 10 min, puis ajouter 5 mL d'acide perchlorique concentré et chauffer jusqu'à ce que cesse l'émission d'oxydes d'azote. Enlever le couvercle, ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et, sans cuire, faire évaporer la solution jusqu'aux fumées intenses d'acide perchlorique. Ajouter environ 25 mL d'eau et 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et chauffer pour dissoudre les sels solubles. Si nécessaire, filtrer la solution (papier Whatman n° 40) dans un bécher de 250 mL et bien laver le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau. Jeter le papier et le résidu. Ajouter goutte à goutte suffisamment d'hydroxyde d'ammonium à 50 % (Remarque 2) au filtrat pour que la solution devienne juste alcaline, puis ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à 50 % jusqu'à ce qu'elle devienne acide. À l'aide d'une pipette, ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique à 50 % pour qu'il y en ait 2 mL dans chaque portion de 50 mL de la solution échantillon finale. Transvaser la solution résultante dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (100-250 mL) et la diluer au volume avec de l'eau.

Transvaser une partie aliquote de 5 mL (Remarque 9) des solutions échantillons et de blanc dans des entonnoirs à décantation de 60 mL contenant les volumes des solutions recommandées ci-dessus de thiocyanate d'ammonium, de phosphate de sodium-thiosulfate de sodium, d'acétate d'ammonium et d'acide tartrique. Procéder à l'extraction du complexe de thiocyanate de cobalt et à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour l'extrait d'échantillon en soustrayant celle que l'on a pour l'extrait de blanc et déterminer la teneur en cobalt de l'extrait d'échantillon en se rapportant à la courbe d'étalonnage.

REMARQUES

1. Si l'on ne dispose pas de cobalt métallique pur, on peut utiliser 0,8074·g de chlorure de cobalt hexahydraté ($CoCl_2.6H_2O$).
2. On peut utiliser du papier tournesol comme indicateur pour le réglage du pH de la solution. Cependant, un pH-mètre donnera une valeur plus précise. Le pH de la solution après l'addition de l'excès d'acide chlorhydrique à 50 % devrait être de l'ordre de 0,9-1,0 (1). On peut utiliser une pipette graduée pour ajouter l'acide chlorhydrique à 50 %.
3. La solution à 2 % doit être préparée précisément.
4. On peut aussi utiliser de l'alcool N-amyle (2).
5. Pour garder constant les volumes finaux des solutions d'étalonnage résultantes, et pour que le pH de chaque solution soit de l'ordre de 3,5-4,0, nécessaire pour assurer la

formation complète du complexe (1), il faut utiliser une pipette graduée pour ajouter chaque solution. Il convient d'utiliser une pipette volumétrique pour ajouter la solution d'alcool isoamyle-éther diéthyle.

6. En raison de la volatilité du mélange d'éther et d'alcool isoamyle et étant donné que le complexe de cobalt n'est stable que pendant 30 min environ (2), il est recommandé pour éviter toute erreur de ne verser la solution de cobalt que dans deux entonnoirs au même moment. Il faut alors procéder aussitôt à l'extraction du complexe et à la mesure de l'absorbance de l'extrait.
7. Le volume total de la solution de cobalt et de l'acide chlorhydrique à 2 % doit être exactement de 5 mL de façon à ce que le pH de la solution résultante soit de l'ordre de 3,5-4,0.
8. Si la partie aliquote de la solution échantillon contient plus de 200 µg de cobalt, on peut utiliser une plus petite partie aliquote. Cependant, il faut ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique à 2 % pour que la valeur combinée des deux solutions soit 5 mL (Remarque 7). Il faut traiter le blanc de la même façon. D'un autre côté, on peut diluer des quantités identiques convenables de partie aliquote des solutions échantillons et de blanc à un volume approprié avec de l'acide chlorhydrique à 2 %. Il est alors possible de prendre des parties aliquotes de 5 mL de chaque solution.

RÉFÉRENCES

1. Young, R.S. et Hall, A.J. "Colorimetric determination of cobalt with ammonium thiocyanate"; Ind Eng Anal Ed 18:264-265; 1946.

2. Guest, R.J. "Colorimetric determination of cobalt in ores and solutions"; Radioactivity Division Topical Report 49/50; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1950.

3. Ingles, J.C. "Manual of analytical methods for the uranium concentrating plant" (Part II); Mines Branch Monograph 866; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; Method Co-1; 1958.

DOSAGE DU CUIVRE DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE À LA CUPROÏNE APRÈS EXTRACTION À L'ALCOOL n-AMYLIQUE

PRINCIPE

Le cuivre est dosé par mesure spectrophotométrique à 545 nm de l'absorbance d'une solution du complexe 1:2 pourpre cuivre (I)-2,2'-biquinoléine (cuproïne), après extraction du complexe d'un milieu faiblement acide (pH 6,5-7,0) d'acide tartrique contenant du chlornydrate d'hydroxylamine (1) comme réducteur, avec l'alcool n-amylique. L'absorptivité molaire du complexe dans l'alcool n-amylique est de $6,25 \times 10^2$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$.

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique, et la solution est évaporée à sec. Les sels sont dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué et les matières insolubles dans les acides sont éliminés par filtration. Le résidu est fondu avec le peroxyde de sodium et le produit obtenu est dissous dans le filtrat initial. On dose le cuivre dans le filtrat obtenu.

INTERFÉRENCES

Les autres ions métalliques ne créent pas d'interférences dans le dosage du cuivre avec la cuproïne car ils ne forment pas de complexes colorés solubles dans l'acool n-amylique (1-4). L'extraction élimine les interférences dues aux ions colorés (chrome, nickel, cobalt et vanadium). L'acide tartrique forme un complexe et empêche la précipitation du fer et de divers autres éléments (aluminium, titane et chrome par exemple) sous forme d'hydroxydes au pH employé pour la formation et l'extraction du complexe de cuivre. L'argent et le mercure précipitent sous forme de chlorures pendant la préparation initiale de la solution de prise, mais ces substances sont éliminées par la filtration préalable (1).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode convient à des échantillons contenant de 0,002 à 10 % environ de cuivre, mais les matières à plus fortes concentrations peuvent également être analysées avec une précision acceptable.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE CUIVRE à 0,2 mg/mL. Dissoudre 0,1000 g de cuivre métallique pur dans 10 mL d'acide nitrique à 50 %. Ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 50 % et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir et diluer à 500 mL avec de l'eau. Diluer 10 mL de cette solution mère à 200 mL avec de l'eau afin d'obtenir une solution à 10 µg/mL.

SOLUTION DE CUPROÏNE, 0,02 % *m/v* dans de l'alcool n-amylique exempt de peroxydes.

SOLUTION DE CHLORHYDRATE D'HYDROXYLAMINE, 10 % *m/v*. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE, à 10 % *m/v*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM, 50 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE 50 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, 1 % *V/V*.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Dans 5 béchers de 100 mL, ajouter avec une burette 1; 2,5; 5; 7,5 et 10 mL, respectivement, de solution étalon de cuivre diluée à 10 µg/mL et diluer chaque solution à environ 10 mL avec de l'eau. Verser 10 mL d'eau dans un sixième bécher, pour former le blanc. Ajouter 5 mL de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 % et 5 mL d'acide tartrique à 10 % à chaque bécher et en utilisant un pH-mètre, amener le pH de chaque solution à 6,75 ± 0,25 avec de l'hydroxyde d'ammonium à 50 %.

Transférer les solutions obtenues dans des entonnoirs à décantation de 60 mL marqué à

environ 40 mL et diluer à la marque avec de l'eau (Remarque 2). Avec une pipette, placer dans chaque entonnoir 10 mL de la solution de cuproïne à 0,02 %, dans l'alcool n-amylique, boucher et agiter pendant 2 min. Attendre quelques minutes pour permettre aux phases de se séparer, soutirer et jeter la couche aqueuse inférieure. Récupérer la couche d'extrait à l'alcool amylique dans des tubes de centrifugation secs de 15 mL et centrifuger pendant 1 min. Déterminer l'absorbance de chaque extrait de cuproïne-cuivre (Remarque 3) à 545 nm par comparaison au blanc comme solution de référence, en utilisant des cuves de 10 nm. Tracer la courbe de microgrammes de cuivre en fonction de l'absorbance.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, on utilise un blanc de réactif avec les échantillons.

Placer 0,2 à 2,5 g d'échantillon pulvérisé, selon la teneur présumée en cuivre, dans un bécher de 250 mL et ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré. Faire bouillir pendant 10 min environ, puis ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré et 15 mL d'acide sulfurique à 50 % et évaporer la solution à sec. Refroidir, ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré. Diluer à environ 40 mL avec de l'eau et faire bouillir la solution pendant 15 min environ. Filtrer la solution obtenue (papier-filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 400 mL et transférer quantitativement le résidu au filtre. Bien rincer le bécher, le papier et le résidu avec de l'acide chlorhydrique à 1 %.

Placer le papier contenant le résidu dans un creuset en porcelaine de 50 mL, le brûler à basse température et calciner le résidu à environ 600°C. Faire fondre le résidu avec 1 à 2 g de peroxyde de sodium, laisser refroidir et placer le creuset dans le bécher couvert contenant le filtrat initial. Après dissolution du résidu, enlever le creuset, après l'avoir bien lavé avec de l'eau et faire bouillir la solution pendant 15-20 min pour enlever le peroxyde d'hydrogène. Évaporer, si nécessaire, la solution pour l'amener à 50 mL, puis la filtrer si besoin est, avec un filtre Whatman n° 40, dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (100-1 000 mL) et bien rincer le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau. Diluer le filtrat jusqu'à la jauge avec de l'eau.

Transvaser une partie aliquote de 5-10 mL de blanc et de solution de prise dans des béchers de 100 mL, ajouter 5 mL de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 % et 5 mL d'acide tartrique dans chacun de ces béchers et procéder au réglage du pH et à l'extraction du cuivre, comme décrit précédemment. Mesurer l'absorbance de l'extrait de l'échantillon par comparaison avec l'extrait du blanc et déterminer la teneur en cuivre de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage.

REMARQUES

1. Pour découvrir la présence de peroxydes dans l'alcool n-amylique, mettre 50 mL de solution dans un entonnoir à décantation, avec 50 mL d'acide chlorhydrique à 20 %, agiter pendant 2-3 min, puis ajouter de l'iodure de potassium et de l'indicateur d'iode à la phase acide. Le développement graduel d'une teinte bleue indique la présence de peroxydes. L'élimination des peroxydes s'effectue de la façon suivante:

   À l'aide d'un agitateur mécanique, agiter 500-600 mL du solvant dans un Erlenmeyer de 1 L pendant 2 h en présence de 200 mL d'acide chlorhydrique à 10 % contenant environ 5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine. Placer le mélange dans un entonnoir à décantation de 1 L et soutirer la phase aqueuse. Laver 4 fois l'alcool n-amylique avec environ 200 mL d'eau à chaque fois puis filtrer la solution à l'aide d'un filtre au silicone afin d'enlever l'excès d'eau.

2. Le volume de la phase aqueuse avant extraction devrait être maintenu relativement constant pour éliminer les variations de volume de l'extrait dues à la solubilité partielle de l'alcool n-amylique dans l'eau (c.-à-d. 2,19 % en poids à 25°C.

3. L'absorbance de l'extrait à l'alcool n-amylique du complexe cuproïne-cuivre reste constante pendant une semaine au moins (1).

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être employée pour doser le cuivre dans la fonte, l'acier, les alliages d'aluminium et à base de zinc, la bauxite et l'argile (1). Elle peut s'appliquer aussi aux roches carbonatées, aux roches et minéraux silicatés solubles dans les acides et aux schistes, à condition d'utiliser de l'acide fluorhydrique pour la décomposition (5).

RÉFÉRENCES

1. Guest, R.J. "Determination of copper in metallurgical analysis: use of 2,2' biquinoline" Anal Chem 25:1484-1486; 1953.

2. Breckenridge, J.G., Lewis, R.W. et Quick, L. "2,2'-biquinolyl, a reagent for copper" Can J. Res B17:258-265; 1939.

3. Hoste, J. "A new copper specific group"; Anal Chem Acta 4:23-37; 1950.

4. Hoste, J., Eeckhout, J. et Gillis, J. "Spectrophotometric determination of copper with cuproine"; ibid. 9:263-274; 1953.

5. Riley, J.P. et Sinhaseni, P. "The determination of copper in sea water, silicate rocks and biological materials"; Analyst 83:299-304; 1958.

DOSAGE DU CUIVRE OXYDÉ DANS LES MINERAIS ET LES CONCENTRÉS CONTENANT DE LA CHALCOPYRITE, PAR LA MÉTHODE DE LA CUPROÏNE (MÉTHODE DE CONTRÔLE RAPIDE)

PRINCIPE

Cette méthode (1) est basée sur l'extraction du cuivre oxydé (c.-à-d. le sulfate de cuivre) en agitant l'échantillon dans une solution d'eau-acétone contenant de la 2,2"-biquinoléine (cuproïne) (2). Le cuivre oxydé est dosé par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance du complexe de cuivre (I)1:2 pourpre à 545 nm. L'absorptivité molaire du complexe dans un milieu d'eau à 20 %-acétone 0 % à cette longueur d'onde est 6,20 x 10^2 $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est agité pendant une heure dans une solution d'eau-acétone contenant de la cuproïne. On dose le cuivre dans la solution résultante.

INTERFÉRENCES

D'autres éléments [par exemple le zinc, le plomb, le fer (II) et le fer (III)] qui forment aussi des produits d'oxydation partiellement ou totalement solubles dans l'eau (c.-à-d. des sulfates) et qui sont co-extraits avec le cuivre oxydé, n'interfèrent pas car ils ne forment pas de complexes colorés avec la cuproïne (3). Les sulfures secondaires de cuivre, les oxydes ou les hydroxy-carbonates (bornite, chalcocite, covellite, cuprite, malachite et azurite) qui peuvent être associés à la chalcopyrite dans l'échantillon entraînent des résultats élevés pour le cuivre oxydé. Cependant, dans les conditions ambiantes leur concentration est généralement faible et relativement constante comparée à celle de la chalcopyrite. Leur présence n'est donc pas gênante lorsque la méthode est appliquée périodiquement pour déterminer ou contrôler l'importance de l'oxydation des minerais et des concentrés pendant le stockage (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant jusqu'à 1 % environ ou 10 mg/g de cuivre oxydé.

APPAREILLAGE

AGITATEUR MÉCANIQUE

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE CUIVRE à 0,2 mg/mL. Préparer la solution comme décrit dans la méthode spectrophotométrique à la cuproïne pour le cuivre (p. 146). Préparer une solution à 50 µg/mL en diluant 25 mL de cette solution mère à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE CUPROÏNE à 0,3 % *m/V* dans de l'acétone (Remarque 1).

ACÉTONE de Qualité Reagent A.C.S.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser à l'aide d'une burette dans cinq béchers de 50 mL respectivement 2, 4, 6, 8, et 10 mL de la solution diluée de cuivre à 50 µg/mL. Faire évaporer chaque solution à sec, puis laisser refroidir les béchers et rincer les parois avec de l'eau. Faire évaporer les solutions à sec une nouvelle fois, puis répéter le lavage et l'évaporation pour s'assurer de l'élimination complète de l'acide sulfurique (Remarque 2). Ajouter environ 5 mL d'eau dans chaque bécher et, si nécessaire, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Laisser refroidir les solutions résultantes à la température ambiante, puis transvaser chaque solution dans un flacon volumétrique de 50 mL et la diluer à environ 10 mL avec de l'eau (Remarque 3). Ajouter 10 mL d'eau dans un autre flacon de 50 mL, ce qui constitue le blanc de réactif. Ajouter successivement environ 30 mL d'acétone, 5 mL de solution de cuproïne à 0,3 % et 25 mg d'acide ascorbique (Remarque 4) dans chaque flacon. Diluer chaque solution au volume avec de l'acétone et agiter le flacon jusqu'à ce que l'acide ascorbique soit dissous. Mesurer l'absorbance de chaque solution à 545 nm par rapport à celle de la solution de blanc (Remarque 5), en utilisant des cuves de 10 mm. Tracer la courbe

de la teneur en cuivre en microgrammes en fonction de l'absorbance.

MODE OPÉRATOIRE

À l'aide d'un petit entonnoir, placer 0,05 à 1 g d'échantillon pulvérisé ne contenant pas plus de 500 µg de cuivre oxydé dans un flacon volumétrique de 50 mL. Ajouter successivement 10 mL d'eau, 30 mL d'acétone et 5 mL de solution de cuproïne à 0,3 %. Boucher le flacon et, à l'aide d'un agitateur mécanique, agiter le mélange pendant 60 ± 5 min. Diluer la suspension résultante au volume avec de l'acétone et bien la mélanger. Transvaser une portion appropriée du mélange dans un tube à centrifuger sec de 15 mL, et procéder à la centrifugation pendant 2 min. Mesurer l'absorbance de la solution échantillon en fonction de celle de la solution de blanc de réactif (Remarque 6) et doser le cuivre oxydé de la solution échantillon à l'aide de la courbe d'étalonnage.

REMARQUES

1. La dissolution de la cuproïne peut être facilitée en plaçant le mélange réactif-acétone dans un bain ultrasonique pendant 1 ou 2 min.
2. La formation du complexe de cuivre-cuproïne peut ne pas être complète si l'acide sulfurique en excès n'est pas complètement éliminé de la solution. Le pH de la solution obtenue après dissolution des sels de cuivre dans l'eau doit être de l'ordre de 1,5-9 (2).
3. Pour s'assurer que le bécher est suffisamment lavé, l'acétone qui est ajouté par la suite peut aussi servir à ce but.
4. L'acide ascorbique sert à réduire le cuivre à l'état monovalent dans lequel il réagit avec la cuproïne. L'addition de ce réducteur n'est pas nécessaire au processus de dosage du cuivre dans les échantillons étant donné que les sulfures minéraux qui se trouvent dans l'échantillon servent d'agents de réduction (1).
5. Si l'eau distillée employée est essentiellement exempte de cuivre, l'acétone peut servir de solution de référence.
6. La solution de blanc de réactif peut être préparée comme décrit au paragraphe "Courbe d'étalonnage" (Remarque 5).

RÉFÉRENCES

1. Faye, G.H. "Spectrophotometric method for assessing oxidation of chalcopyrite-bearing ores and concentrates"; Talanta 25:345-348; 1978.

2. Idem. "The correlation of absorption spectra and structure of copper (II and I)-2,2'-biquinoline complexes in acetone media" Can J Chem 44:2729-2736; 1966.

3. Guest, R.J. "Determination of copper in metallurgical analysis: use of 2,2'-biquinoline"; Anal Chem 25:1484-1486; 1953.

DOSAGE DU FLUORURE DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT, LES ROCHES SILICATÉES RÉFRACTAIRES ET SOLUBLES DANS LES ACIDES, LES ROCHES CARBONATÉES, L'ARGILE, LE SCHISTE ET LES CONCENTRÉS D'URANIUM PAR LA MÉTHODE AU ZIRCONIUM-ÉRIOCHROME-CYANINE-R APRÈS SÉPARATION PAR DISTILLATION SOUS FORME D'ACIDE HEXAFLUOSILICIQUE

PRINCIPE

Après la séparation du fluorure des éléments de matrice par distillation sous forme d'acide hexafluosilicique, le complexe rouge de zirconium (IV)-ériochrome-cyanine-R est formé dans un milieu d'acide chlorhydrique 0,4 M puis détruit par l'ion fluorure. On dose le fluorure en mesurant la diminution de l'absorbance de la solution après mesure spectrophotométrique à 527 nm de l'absorbance du complexe de zirconium non détruit (1,2).

GÉNÉRALITÉS

À la suite de la séparation du fluorure par distillation sous forme d'acide hexafluosilicique comme décrit dans la méthode volumétrique de distillation au nitrate de thorium pour le fluorure (mode opératoire A à D, p. 441, Remarque 28), on dose le fluorure dans le distillat.

INTERFÉRENCES

Le fer (III) interfère dans le dosage du fluorure car il forme un complexe coloré avec l'ériochrome-cyanine-R dans les conditions appliquées pour la formation du complexe de zirconium. Le phosphate et le sulfate interfèrent en raison de leur réaction semblable au fluorure et de leur formation de complexes de zirconium stables qui empêchent la formation du complexe de zirconium-ériochrome-cyanine-R. Bien que l'aluminium ne réagisse pas avec le réactif à la concentration d'acide recommandée, il interfère du fait qu'il réagit avec le fluorure pour former le complexe $(AlF_6)^{-2}$, anion semblable à l'anion du fluorure de zirconium $(ZrF_6)^{-2}$ (1).

On empêche l'interférence due aux éléments et anions ci-dessus en séparant le fluorure d'eux et de divers autres éléments (comme indiqué dans la méthode volumétrique au nitrate de thorium après distillation pour le fluorure, p. 437) en le distillant sous forme d'acide hexafluosilicique dans un milieu d'acide perchlorique. On évite l'interférence due aux anions volatiles (c.-à-d. le chlorure et le nitrate) qui sont ci-distillés avec le fluorure et qui peuvent interférer en augmentant la concentration acide à laquelle la réaction zirconium-ériochrome-cyanine-R s'effectue, en neutralisant une portion convenable du distillat avant la formation du complexe (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant environ 0,002 % ou plus de fluorure.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE FLUORURE à 0,1 mg/mL. Dissoudre 0,2211 g de fluorure de sodium pur (séché à 110°C pendant 1 h) dans de l'eau, diluer la solution à 1 L et la transvaser immédiatement dans un flacon en plastique (Remarque 1). Préparer une solution à 10 µg/mL en diluant 10 mL de cette solution mère à 100 mL avec de l'eau. Préparer la solution diluée fraîche selon les besoins.

SOLUTION D'ÉRIOCHROME-CYANINE-R à 0,18 % *m/V*.

SOLUTION DE ZIRCONIUM à 0,0075 % *m/V*. Dissoudre 0,265 g de chlorure de zirconyle octahydraté ($ZrOCl_2.8H_2O$) dans environ 50 mL d'eau, ajouter 700 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à 1 L avec de l'eau (Remarque 2).

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 70 % *v/v*.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 0,4 % *m/V*.

SOLUTION DE PHÉNOLPHTALÉINE à 0,5 % *m/V* dans de l'alcool méthylique. Conserver la solution dans un flacon compte-gouttes.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Dans cinq flacons volumétriques de 100 mL, verser à l'aide d'une burette, respective-

ment 1, 2, 3, 4 et 5 mL de la solution étalon diluée de fluorure à 10 µg/mL et diluer chaque solution à environ 20 mL avec de l'eau. Verser 20 mL d'eau dans un sixième flacon pour former la solution d'étalonnage zéro. Ajouter 4 gouttes de solution de phénolphtaléine à 0,5 % dans chaque flacon et neutraliser avec précaution la solution en ajoutant goutte à goutte de la solution d'hydroxyde de sodium à 0,4 % jusqu'à ce que la solution devienne légèrement rose. Diluer chaque solution à environ 50 mL avec de l'eau, puis ajouter successivement des portions de 5 mL des solutions d'ériochrome-cyanine-R à 0,18 % et de zirconium à 0,0075 % dans chacun des flacons et bien mélanger après chaque addition. Diluer les solutions résultantes au volume avec de l'eau, les mélanger avec soin et les laisser reposer pendant 10-15 min (Remarque 3). Mesurer l'absorbance de la solution étalon zéro et de chacune des solutions de fluorure à 527 nm par rapport à la solution de référence contenant les mêmes concentrations d'ériochrome-cyanine-R et d'acide chlorhydrique (Remarque 4), en utilisant des cuves de 10 mm. Tracer la courbe en microgrammes de fluorure en fonction de l'absorbance (Remarques 5 et 6).

MODE OPÉRATOIRE

Après la séparation du fluorure par distillation sous forme d'acide hexafluosilicique comme décrit dans les modes A à D, p. 441, Remarque 28) de la méthode volumétrique au nitrate de thorium après distillation pour le fluorure, transvaser le distillat dans un flacon volumétrique de 500 mL et le diluer au volume avec de l'eau.

Selon la teneur prévue en fluorure, transvaser des parties aliquotes identiques convenables (jusqu'à 50 mL) des solutions échantillons et de blanc dans des flacons volumétrique de 100 mL. Ajouter 4 gouttes de solution de phénolphthaléine à 0,5 % à chaque solution et procéder à la neutralisation des solutions, à l'addition des solutions d'ériochrome-cyanine-R et de zirconium et à la mesure subséquente de l'absorbance des solutions comme décrit ci-dessus. Déterminer les teneurs en fluorure des deux parties aliquotes en se référant à la courbe d'étalonnage et corriger la valeur obtenue pour la solution échantillon en soustrayant celle que l'on a pour solution de blanc de réactif (Remarque 7).

REMARQUES

1. Si la solution est conservée dans un récipient en verre, la silice de celui-ci sera attaquée par l'ion fluorure.
2. On ne devrait pas mélanger les solutions d'ériochrome-cyanine-R et de zirconium car au bout d'un certain temps il se forme un précipité.
3. Cette période de repos est recommandée pour s'assurer que la réaction entre l'ion fluorure et le complexe de zirconium-ériochrome-cyanine-R est complète (2).
4. On prépare la solution de référence en diluant des portions de 5 mL de solution d'ériochrome-cyanine-R à 0,18 % et d'acide chlorhydrique à 70 % à 100 mL avec de l'eau dans un flacon volumétrique.
5. Étant donné que cette méthode est basée sur la réaction préférentielle de zirconium avec l'ion fluorure plutôt qu'avec l'ériochrome-cyanine-R, la courbe d'étalonnage aura une pente négative. L'absorbance de la solution étalon zéro sera supérieure à celle des solutions qui contiennent l'ion fluorure, solutions dont l'absorbance décroît de façon directement proportionnelle avec la teneur en fluorure. Si on le désire, on peut tracer une courbe d'étalonnage à pente positive en reportant la différence entre la valeur de l'absorbance obtenue pour chaque solution étalon de fluorure et celle que donne la solution étalon zéro.
6. Étant donné que la réaction entre le zirconium et l'ériochrome-cyanine-R est fonction de la température, il est recommandé d'analyser en même temps les solutions étalons de fluorure (au moins 3 dont une solution étalon zéro) destinées à des mesures d'étalonnage et les solutions échantillons, afin d'éviter des erreurs que pourraient entraîner les différences de température. La température des solutions doit être de l'ordre de 22-28°C. La température à laquelle l'absorbance de la solution échantillon est mesurée peut varier de

± 2°C par rapport à celle à laquelle on mesure les absorbances des solutions d'étalonnage sans que cela n'entraîne d'erreur notable dans le résultat (1).

7. La valeur de l'absorbance obtenue pour la solution échantillon peut aussi être corrigée en soustrayant la différence entre les valeurs obtenus pour les solutions étalons zéro et de blanc de réactif.

RÉFÉRENCES

1. Megregian, S. "Rapid spectrophotometric determination of fluoride with zirconium-eriochrome-cyanine-R lake" Anal Chem 26:1161-1166; 1954.

2. Hunt, G.A., Guest, R.J., Ingles, J.C., Hitchen, A. et Barkley, D.J. "A manual of analytical methods used by the Canadian mining industry" (Part. 2); Extraction Metallurgy Division Report EMI 74-14; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 45-51; 1974.

DOSAGE DU FER DANS LE QUARTZITE, LE GRÈS ET LE SABLE SILICEUX PAR LA MÉTHODE À LA 1,10 PHÉNANTHROLINE

PRINCIPE

Le fer est dosé par mesure spectrophotométrique à 510 nm de l'absorbance d'une solution du complexe 1:3 ambre rougeâtre de fer (II) - 1,10 phénanthroline, formé à un pH 6 environ dans un milieu d'acétate de sodium contenant du chlorhydrate d'hydroxylamine comme réducteur (1-3). L'absorptivité molaire du complexe à 510 nm est de $1{,}11 \times 10^3$ L. $mol^{-1}.mm^{-1}$.

GÉNÉRALITÉS

La prise est décomposée par les acides fluorhydrique et perchlorique. La solution est évaporée à sec et on dissout les sels dans l'acide chlorhydrique dilué. On dose le fer de la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

Les ions colorés chrome (III) et (IV) et les ions formant des complexes colorés solubles (nickel, cobalt et cuivre (I)) et les complexes incolores légèrement solubles avec la 1,10 phénanthroline (cadmium, mercure (I), mercure (II) et zinc) créent des interférences dans cette méthode. Les quantités maximales approximatives de ces ions qui peuvent être présentes pendant la formation du complexe sans entraîner des erreurs appréciables dans les résultats du fer sont: chrome (III) ou (VI) (1 mg), nickel (0,1 mg), cobalt, cadmium, mercure (I) et zinc (0,5 mg), cuivre (I) (0,005 mg), et mercure (II) (0,05 mg).

L'argent, le bismuth, le béryllium et l'antimoine (III) en quantité supérieure à environ 1,5 mg, créent des interférences par suite de la formation de précipités (1). La présence de l'ion phosphate en même temps que l'aluminium (et probablement avec le titane et le zirconium) donne lieu à de faibles résultats par suite de la co-précipitation du phosphate ferrique avec du phosphate d'aluminium (2). Une teneur jusqu'à environ 1 mg de phosphate seul, sous forme de pyro et d'orthophosphate, ne crée pas d'interférences, à condition d'accorder 1 heure pour la formation du complexe de fer (2).

Des quantités modérées d'arsenic (III) et (V) (25 mg), de plomb (25 mg), de manganèse (II) (10 mg), de molybdène (VI) (5 mg) et d'uranium (VI) (5 mg) et de petites quantités d'étain (I) (0,5 mg) et d'étain (IV) (1 mg), de zirconium (0,5 mg), de vanadium (V) (1 mg) et de tungstène (VI) (0,25 mg) ne créent pas d'interférences (1,3).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique à des échantillons contenant près de 0,001 à 5 % de fer.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE FER à 0,2 µg/mL. Dissoudre 0,1000 g de fer métallique de grande pureté par chauffage avec 20 mL d'acide chlorhydrique concentré, refroidir et diluer à 500 mL avec de l'eau. On obtient une solution à 10 µg/mL.

SOLUTION DE 1,10 PHÉNANTHROLINE à 0,25 % *m/v*. Dissoudre 0,25 g de monohydrate de 1,10 phénanthroline dans environ 75 mL d'eau tiède, refroidir et diluer à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE CHLORHYDRATE D'HYDROXYLAMINE à 10 % *m/v*. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION TAMPON D'ACÉTATE DE SODIUM à 50 % *m/v*.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Dans neuf flacons volumétriques de 50 mL, ajouter à l'aide d'une burette respectivement 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 et 25 mL de la solution étalon de fer diluée à 10 µg/mL et amener chaque solution à environ 35 mL avec de l'eau. Ajouter 35 mL d'eau dans un dixième flacon pour former le blanc. Dans chaque flacon, verser successivement 1 mL de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 %, 2 mL de solution de 1,10 phénanthroline à 0,25 % et 3 mL de la solution d'acétate de sodium à 50 %. Mélanger après chaque ajout, diluer au volume avec

de l'eau et laisser reposer la solution pendant 10 min environ pour effectuer la formation complète du complexe. Déterminer l'absorbance de chacune des 5 solutions ayant les plus faibles teneurs en fer à 510 nm, par comparaison avec le blanc comme solution de référence en utilisant des cuves de 50 nm. Déterminer l'absorbance de chacune des sept solutions les plus riches en fer en fonction de l'absorbance de la même manière, en utilisant des cuves de 10 mm. Tracer la courbe des microgrammes du fer en fonction de l'absorbance pour chaque série de mesures.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, on utilise un blanc avec les échantillons.

Placer 0,2 g d'échantillon en poudre dans une capsule de 100 mL en platine et ajouter 10 mL d'acide fluorhydrique concentré. Traiter le mélange par digestion à la température ambiante pendant 30 min environ, puis ajouter 5 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, ajouter 5 mL d'eau et 5 mL d'acide fluorhydrique concentré. Évaporer de nouveau la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique et, si nécessaire, répéter l'opération depuis l'addition d'eau et d'acide fluorhydrique jusqu'à la décomposition complète de l'échantillon. Rincer les parois de la capsule avec de l'eau et, sans cuire, évaporer à feu doux la solution à sec. Ajouter 2 ou 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré et environ 15 mL d'eau au résidu et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels.

Si l'échantillon contient 250 µg de fer ou moins, transvaser le blanc et la solution de prise des flacons volumétriques de 50 mL, diluer à 35 mL environ avec de l'eau et procéder à la formation du complexe de 1,10 phénanthroline-fer (II) (Remarques 1 et 2) comme décrit précédemment. Mesurer l'absorbance de la solution d'échantillon par comparaison avec le blanc de réactif, en utilisant des cuves de 10 ou de 50 mm suivant les cas et déterminer la teneur en fer de la solution de prise en se reportant à la courbe d'étalonnage appropriée.

Si l'échantillon contient plus de 250 µg de fer, transvaser le blanc et la solution de prise dans des flacons volumétriques de volume approprié (50-200 mL), et diluer au volume avec de l'eau. Transvaser des parties aliquotes identiques de 5-25 mL des 2 solutions dans des flacons volumétriques de 50 mL et procéder à la formation du complexe et au dosage subséquent du fer contenu dans la partie aliquote comme décrit précédemment.

REMARQUES

1. La formation du complexe 1,10 phénanthroline-fer (II) peut être incomplète, si on emploie une quantité appréciable d'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre le résidue obtenu après évaporation à sec de la solution d'échantillon. Il est possible d'obtenir la formation complète du complexe en réglant à 6 environ le pH (avec un pH-mètre) de la solution en ajoutant une plus grande quantité de solution d'acétate de sodium ou selon la teneur en acide chlorhydrique, en amenant le pH de la solution à 4 environ avec de l'hydroxyde d'ammonium avant d'ajouter la quantité de solution d'acétate de sodium recommandée.
2. Si l'échantillon contient une quantité appréciable d'ions pyrophosphate ou orthophosphate, une période de repos d'environ 1 heure est nécessaire pour la formation complète du complexe de fer (II).

CALCUL

$\% Fe_2O_3 = 1{,}430 \times \% Fe$

AUTRES APPLICATIONS

En l'absence de phosphate, on peut employer cette méthode pour doser le fer dans les roches et minéraux silicatés solubles dans l'acide et les roches carbonatées.

RÉFÉRENCES

1. Fortune, W.B., et Mellon, M.G. "Determination of iron with o-phenanthroline: a spectrophotometric study"; Ind Eng Chem Anal Ed 10:60-64; 1938.

2. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York, Interscience; 537-542; 1959.

3. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 2:295-296; 1962.

4. Moss, M.L., Mellon, M.G. et Smith, G.F. "Color reactions of 1,10-phénanthroline derivatives"; Ind Eng Chem Anal Ed 14:931-933; 1942.

DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT, ET LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS SOLUBLES DANS LES ACIDES, PAR LA MÉTHODE AU PERMANGANATE

PRINCIPE

Le manganèse est dosé par mesure spectrophotométrique à 545 nm, de l'absorbance de l'ion parmanganate pourpre, formé d'après la réaction:

$$2Mn^{+2} + 5IO_4^- + 3H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 5IO_3^- + 6H^+,$$

dans un milieu d'acide phosphorique 0,7 M-acide nitrique 2 M en présence de periodate de sodium ou de potassium comme oxydant (1,2). L'absorptivité molaire de l'ion permanganate à 545 nm est de $2,33 \times 10^2$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$.

GÉNÉRALITÉS

Les minerais et produits de traitement sont décomposés par les acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique, ainsi que phosphorique s'il s'agit de forte teneur en tungstène. La solution est évaporée jusqu'aux fumées d'acide perchlorique et les matières insolubles dans l'acide sont en dernier lieu séparées par filtration et calcinées. La silice est éliminée par volatilisation sous forme de tétrafluorure. Le résidu résultant est fondu avec du carbonate de sodium et le produit fondu est dissous dans le filtrat initial. On dose en dernier lieu le manganèse de la solution résultante.

On décompose les roches et minéraux silicatés par les acides nitrique, fluorhydrique et perchlorique. La solution est évaporée jusqu'aux fumées d'acide perchlorique et les sels sont dissous dans l'eau. On dose le manganèse de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

Les interférences dues aux substances organiques, aux ions chrome (III), fer (II), vanadium (IV), et autres qui réduisent le periodate de sodium ou l'ion permanganate (chlorure, sulfite, nitrite, arsenic (III) et antimoine (III) par exemple) sont éliminées pendant la décomposition de la prise par l'oxydation ou la volatilisation de ces éléments ou substances par évaporation en présence d'acides nitrique et perchlorique (3). Les interférences dues aux ions colorés (chrome (VI), vanadium (V), cuivre (II), nickel, cobalt, uranium (VI) et cerium (IV) sont évitées en employant, soit une portion de la solution de prise oxydée dans laquelle l'ion permanganate a été réduit (c.-à-d. décoloré) par addition de nitrite de sodium, soit une partie aliquote identique de la solution d'échantillon non traitée par le periodate de sodium, comme solution de référence (1).

L'acide phosphorique élimine les interférences dues au fer (III) en formant un complexe incolore de phosphate ferrique. Ce réactif empêche aussi la précipitation des iodates et periodates de manganèse pendant l'oxydation et maintient le tungstène en solution au cours de la décomposition de la prise (1,2). L'étain et le zirconium créent des interférences respectivement en troublant la solution et en précipitant sous forme de phosphate (3).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux roches et aux minéraux silicatés contenant approximativement 0,005 % ou plus de manganèse, et aux minerais et produits de traitement contenant approximativement 0,02 à 10 % de manganèse. Les matériaux contenant des concentrations plus élevées peuvent aussi être dosés avec une certaine précision.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE MANGANÈSE à 0,1 mg/mL. Dissoudre 0,1000 g de manganèse métallique pur dans 10 mL d'acide nitrique à 50 %, faire bouillir la solution pour éliminer les oxydes d'azote; refroidir et diluer à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION DE PERIODATE DE SODIUM, 3 % *m/v* (Remarque 1).

SOLUTION DE NITRITE DE SODIUM, 5 % *m/v*. Utiliser une solution fraîchement préparée.

PEROXYDE D'HYDROGÈNE à 3 % *m/v*. Diluer 10 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % à 100 mL avec de l'eau.

ACIDE PHOSPHORIQUE. 50 % *v/v*.

ACIDE SULFURIQUE, 50 % *v/v*.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Verser 13 mL d'acide nitrique concentré et 10 mL d'acide phosphorique à 50 % dans 8 béchers de 250 mL; puis à l'aide d'une burette, ajouter aux 7 derniers béchers respectivement 1, 2, 3, 5, 10, 15 et 20 mL de la solution étalon de manganèse à 0,1 mg/mL. Le contenu du premier bécher constitue le blanc. Diluer le contenu de chaque bécher à environ 60 mL avec de l'eau et ajouter 10 mL de solution de periodate de sodium à 3 %. Couvrir les béchers, chauffer jusqu'à ébullition et maintenir les solutions au point d'ébullition, ou légèrement en-dessous, pendant 10 min environ afin d'assurer l'oxydation complète du manganèse (II) en manganèse (VII) (Remarque 2). Refroidir à la température ambiante, transvaser les solutions résultantes dans des flacons volumétriques de 100 mL et les diluer au volume avec de l'eau. Déterminer l'absorbance de chacune des 3 premières solutions de permanganate à 545 nm (Remarque 3) par comparaison avec le blanc comme référence, en utilisant des cuves de 50 mm. Déterminer l'absorbance de chacune des 6 dernières solutions de la même manière, en utilisant des cuves de 10 mm. Tracer la courbe des microgrammes de manganèse en fonction de l'absorption pour chaque série de mesures.

MODE OPÉRATOIRE

A - Minerais et produits de traitement

a) Faible teneur en tungstène

Placer 0,4 à 2 g d'échantillon en poudre, selon la teneur présumé en manganèse, dans un bécher de 250 mL, ajouter 30 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et chauffer à feu doux sans bouillir pendant 30 min environ. Ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré et 20 mL d'acide perchlorique; évaporer jusqu'aux fumées d'acide perchlorique et continuer à faire fumer pendant 10 min environ (Remarque 4). Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles (Remarque 5). Filtrer la solution résultante (papier-filtre Whatman n° 42) dans un bécher de 250 mL, transvaser le résidu quantitativement sur le papier-filtre. Bien rincer le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau chaude pour éliminer les perchlorates.

Transférer le papier et son contenu dans un creuset de 30 mL en platine, brûler le papier à faible température et calciner à 800°C environ. Refroidir le creuset, ajouter 1 mL d'acide nitrique concentré, 1 mL d'acide sulfurique à 50 % et 5 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pour décomposer le résidu, puis évaporer à sec la solution résultante pour éliminer la silice et l'acide sulfurique en excès. Faire fondre le résidu avec 1 à 2 g de carbonate de sodium, laisser refroidir le produit fondu puis transférer le creuset et son contenu dans le bécher couvert contenant le filtrat initial. Après dissolution complète du produit fondu, retirer le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau chaude et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Ajouter environ 30 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Refroidir la solution à la température ambiante, puis transférer dans un flacon volumétrique de 100 mL; diluer au volume avec de l'eau.

Transférer 2 parties aliquotes identiques de 5-25 mL de la solution résultante dans des béchers de 250 mL et ajouter 13 mL d'acide nitrique concentré et 10 mL d'acide phosphorique à 50 %. Diluer les solutions à environ 60 mL avec de l'eau, puis, sans ajouter de solution de periodate de sodium à une des solutions, procéder à l'oxydation du manganèse de l'autre solution, comme décrit précédemment. Mesurer l'absorbance de la solution de prise colorée, par comparaison avec la solution non oxydée comme référence, en utilisant des cuves de 10 ou 50 mm suivant les cas et déterminer la teneur en manganèse de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage appropriée (Remarque 6).

Une autre possibilité peut être le dosage du manganèse après oxydation d'une seule partie aliquote de la solution de prise, comme suit: transvaser une partie de la solution d'échantillon oxydée dans un bécher sec de 50 mL et ajouter goutte à goutte, avec précaution, une solution de nitrite de sodium à 5 % jusqu'à ce qu'une goutte en excès fasse disparaître complètement la couleur pourpre de l'ion permanganate. Mesurer l'absorbance de la solution colorée par comparaison avec la solution décolorée comme référence (Remarques 7 et 8).

b) Forte teneur en tungstène

Placer 0,4 à 2 g d'échantillon en poudre dans un bécher de 250 mL et ajouter 20 mL d'acides phosphorique, perchlorique et hydrochlorique concentrés et 10 mL d'acide nitrique concentré. Couvrir le bécher, chauffer à feu doux pendant environ 30 min, puis évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique et continuer à faire fumer pendant environ 10 min. Refroidir, ajouter 50 mL d'eau, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles puis filtrer, calciner et traiter par la suite le résidu et la solution résultante comme décrit précédemment.

Transférer 2 parties aliquotes identiques de 5-25 mL de la solution d'échantillon dans des béchers de 250 mL et ajouter 13 mL d'acide nitrique concentré et suffisamment d'acide phosphorique à 50 % pour donner l'équivalent d'environ 5 mL d'acide concentré. Diluer les solutions à environ 60 mL avec de l'eau et procéder à l'oxydation puis au dosage du manganèse comme décrit précédemment (Remarque 9).

B - Roches et minéraux silicatés solubles dans les acides

a) Teneur en manganèse à 0,10 % ou moins

Placer 2 g d'échantillon en poudre dans une capsule en platine de 100 mL et ajouter 10-15 mL d'acide fluorhydrique concentré. Traiter le mélange par digestion à la température ambiante pendant 30 min environ puis ajouter 10 mL de chacun des acides concentrés nitrique et perchlorique et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir et ajouter 10 mL d'eau et d'acide fluorhydrique concentré. Évaporer la solution jusqu'aux fumées une nouvelle fois et, si nécessaire, répéter l'opération depuis l'addition d'eau et d'acide fluorhydrique jusqu'à décomposition complète de la prise. Refroidir, rincer les parois du creuset avec de l'eau et évaporer la solution de sorte qu'il ne reste plus que 2-3 mL d'acide perchlorique. Ajouter 10-15 mL d'eau, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels, filtrer si nécessaire (filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 250 mL et laver le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau. Jeter le papier et le résidu. S'il le faut, évaporer la solution résultante jusqu'à environ 35 mL, ajouter 13 mL d'acide nitrique concentré et 10 mL d'acide phosphorique à 50 % et procéder à l'oxydation et au dosage subséquent du manganèse, comme décrit au mode opératoire A a), en utilisant une portion de la solution colorée qui a été réduite par le nitrite de sodium comme solution de référence.

b) Teneur en manganèse supérieure à 0,10 %

Décomposer 0,4 à 2 g d'échantillon, selon la teneur présumée en manganèse, par la méthode décrite précédemment. Évaporer lentement la solution jusqu'à l'émanation d'abondantes fumées d'acide perchlorique, afin d'assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique, puis dissoudre les sels dans 10 à 15 mL d'eau. Transférer la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL et la diluer jusqu'au volume avec de l'eau.

Dans des béchers de 250 mL, transférer des parties aliquotes identiques de 5-25 mL de la solution résultante ou une seule partie aliquote si on emploie la méthode au nitrite de sodium pour la préparation de la solution de référence. Ajouter 13 mL d'acide nitrique concentré et 10 mL d'acide phosphorique à 50 %, diluer les solutions à environ 60 mL avec de l'eau et procéder à la formation de l'ion permanganate et au dosage subséquent du manganèse comme décrit au mode opératoire A a).

REMARQUES

1. Si l'on ne dispose pas de periodate de sodium, on peut employer une solution chaude à 3 % de periodate de potassium ou 0,3 g du réactif solide.

2. Le manganèse (II) est complètement oxydé en permanganate en 1-2 min au point d'ébullition de la solution, ou en 20-30 min à 90°C environ. Aux températures inférieures à 90°C, le temps nécessaire à l'oxydation complète, particulièrement avec de petites quantités de manganèse devient considérable (1-4).
3. Bien que l'ion permanganate présente une bande d'absorption légèrement plus intense à 526 nm qu'à 545 nm, cette dernière bande est recommandée pour la mesure spectrophotométrique lorsque l'on emploie un spectrophotomètre à "bande étroite" (largeur de bande 10 nm ou moins) afin de minimiser l'absorbance de fond due à l'ion cnrome coloré (VI). À 545 nm, l'absorbance de la solution d'ion chromate est d'environ 70 % plus faible qu'à 526 nm (1,4).
4. Après dissolution de la prise, il faut que l'émanation des fumées d'acide perchlorique soit intense pour assurer l'oxydation complète des éléments autres que le manganèse, le chrome et le vanadium en particulier. La validité de la solution de référence dépend de l'oxydation préalable de ces éléments avant l'oxydation du manganèse par le periodate. Ces éléments doivent être dans leurs niveaux d'oxydation les plus élevés parce qu'ils se trouveront à ces niveaux après l'oxydation du manganèse. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de chrome, la plus grande partie devrait être éliminée par volatilisation sous forme de chlorure de chromyle. On peut y parvenir par additions répétées de petites quantités d'acide chlorhydrique concentré à la solution, suivies d'une évaporation de la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique (1,4).
5. Si une certaine quantité de manganèse a précipité sous forme de dioxyde de manganèse à ce stade, ajouter 2 à 3 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 3 % pour dissoudre le dioxyde brun, puis faire bouillir la solution pendant 5 min environ, pour éliminer l'excès de peroxyde d'hydrogène.
6. Les réactifs employés ne contiennent normalement pas de manganèse ou n'en contiennent pas assez pour justifier une correction par l'emploi d'un blanc de réactif. Cependant, si l'on soupçonne la présence de manganèse, on peut effectuer la correction appropriée en traitant un blanc selon le même mode opératoire que la prise.
7. Les mesures d'absorbance doivent être faites dans les 15 min environ après la préparation de la solution de référence, en raison d'une nouvelle oxydation du manganèse au repos (1).
8. En général, il est recommandé d'employer la méthode décrite précédemment pour la préparation de la solution de référence, car elle permet de s'assurer que seuls les ions permanganate entrent dans la mesure (Remarque 9) (1,4).
9. Avec des prises contenant du tungstène, il est recommandé d'utiliser, comme solution de référence une autre partie aliquote identique de la solution de prise si elle n'a pas été traitée au periodate de sodium. On a constaté que la méthode au nitrite de sodium conduit à des résultats trop élevés pour le manganèse en présence de tungstène, probablement à cause de quelque effet additionnel de "blanchiment" (1).

CALCUL

% MnO = 1,291 x % Mn

AUTRES APPLICATIONS

Les méthodes décrites aux modes opératoires A a) et B b) peuvent être utilisées pour doser le manganèse dans le fer, l'acier, les alliages ferreux et non ferreux (1,2,4). Les méthodes décrites dans le mode opératoire B a) et B b) s'appliquent aux roches carbonatées, à l'argile et au schiste argileux.

RÉFÉRENCES

1. Cooper, M.D. "Periodate method for manganese and effect of band width"; Anal Chem 25:411-416; 1953.

2. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York, Interscience; 608-616; 1959.

3. Mehlig, J.P. "Colorimetric determination of manganese with periodate: a spectrophotometric study"; Ind Eng Chem Anal Ed 11:274-277; 1939.

4. Koltnoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 7:480-484; 1961.

DOSAGE DU MERCURE DANS LES MINERAIS CONTENANT DE LA TÊTRAÉDRITE ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE D'EXTRACTION AU DITHIZONE-CHLOROFORME

PRINCIPE

Cette méthode (1,2) variante de celle de Friedberg (3) est basée sur l'extraction du mercure en complexe primaire diphénylthiocarbazone (dithizone)-mercure (II) dans le chloroforme à un pH 2, dans un milieu d'acide éthylènediamine tétracétique (EDTA). Le mercure est dosé par mesure spectrophotométrique, à 495 nm, de l'absorbance de l'extrait jaune-orange (4).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides chlorhydrique et nitrique à la température ambiante. On dose le mercure de la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

La dithizone forme des complexes colorés avec de nombreux éléments en milieu acide dilué, mais seuls les complexes formés avec le mercure (I), le mercure (II), le cuivre (I), le cuivre (II), l'argent, le palladium (II), le platine (II) et l'or (III) et possiblement avec le bismuth sont extraits dans le chloroforme au pH 1-3 (3,5,6). La platine, le palladium et l'or créent des interférences dans cette méthode. L'argent est extrait seulement en partie en présence d'ion chlorure (3,6) et on empêche la réaction du bismuth et de la majeure partie du cuivre par la formation de complexe avec l'EDTA (3). L'interférence due aux petites quantités de cuivre et d'argent non complexés, qui sont extraites avec le mercure, est éliminée, en même temps que la dithizone en excès, en enlevant les complexes respectifs rouge-violet et jaune de l'extrait au chloroforme avec de l'hydroxyde d'ammonium 9 M (2,4).

Avant l'extraction du mercure, il faut éliminer ou réduire au préalable les composés qui oxydent la dithizone (permanganate de potassium et peroxyde d'hydrogène, par example) (5).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à des écnantillons qui contiennent près de 0,02 à 1,5% de mercure.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE MERCURE à 1 mg/mL. Dissoudre 0,5399 g d'oxyde de mercure pur et sec dans 30 mL d'acide nitrique concentré et diluer à 1 L avec de l'eau (Remarque 1). Diluer 10 mL de cette solution mère à 1 L avec de l'eau (solution à 10 mg/mL). Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION DE DITHIZONE à 0,0024 % *m/V*, dans une solution de chloroforme exempt de peroxyde. Préparer chaque jour une nouvelle solution (Remarque 2) et la conserver dans un récipient opaque dans un endroit frais.

SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM à 1,5 % *m/V*.

SOLUTION D'ACIDE ÉTHYLÈNEDIAMINE TÉTRACÉTIQUE (EDTA) à 5 % *m/V*. Dissoudre 25 g de ce réactif dans 500 mL d'hydroxyde d'ammonium à 20 %. Conserver dans un flacon en plastique.

ACIDE SULFURIQUE à 5 % *V/V*.

SOLUTION D'HYDROXYDE D'AMMONIUM 9 M. Diluer 600 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré à 1 L avec de l'eau. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 20 % *V/V*.

SOLUTION D'ACIDE SULFUREUX. Eau saturée d'anhydride sulfureux.

ACIDE NITRIQUE à 10 % *V/V*.

CHLOROFORME (EXEMPT DE PEROXYDE).

COURBES D'ÉTALONNAGE

Dans 4 béchers de 600 mL, ajouter à l'aide d'une burette respectivement 2,5, 5, 10 et 15 mL de solution étalon de mercure diluée à 10 µg/mL et amener chaque solution à environ 100 mL avec de l'eau. Verser 100 mL d'eau dans un cinquième bécher pour former le blanc. À chaque bécher, ajouter successivement 25 mL d'acide sulfurique à 5 %, 10 mL de la solution de permanganate de potassium à 1,5 % (Remarque 3), 10 mL de solution d'acide sulfureux et 20 mL de solution d'EDTA à 5 % et bien mélanger après chaque addition. À l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de chaque solution à 2,0 ± 0,1 avec de l'hydroxyde d'ammonium à 20 % et refroidir les solutions obtenues à la température ambiante.

Transvaser les solutions dans des entonnoirs à décantation de 500 mL, ajouter 10 mL de chloroforme exempt de peroxyde, boucher et agiter pendant 30 s (Remarque 4). Laisser reposer pendant quelques minutes pour permettre la séparation des phases et soutirer avec précaution la couche de chloroforme. Au moyen d'une pipette ou d'une burette, ajouter 50 mL de solution de chloroforme-dithizone à 0,0024 % dans chaque entonnoir (Remarque 5), boucher, agiter pendant 1 min et laisser les phases se séparer. Transférer la couche de chloroforme dans un second entonnoir à décantation (Remarque 6), ajouter 50 mL d'hydroxyde d'ammonium 9 M, agiter pendant 30 s et laisser les phases se séparer. Laver la couche de chloroforme deux fois de plus, en agitant d'abord avec une nouvelle portion de 50 mL d'hydroxyde d'ammonium 9 M, puis avec 25 mL d'eau. Laisser les phases se séparer, puis placer un tampon d'ouate dans la tige de l'entonnoir et soutirer une partie de la phase organique dans une cuve de 10 mm (Remarque 7). Déterminer l'absorbance de chaque extrait à 495 nm, par comparaison avec le chloroforme comme solution de référence (Remarque 5). Corriger l'absorbance obtenue pour chaque extrait de dithizone-mercure en soustrayant la valeur obtenue pour le blanc. Tracer la courbe des microgrammes du mercure en fonction de l'absorbance.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, on utilise un blanc de réactif avec les échantillons.

Selon la teneur présumée en mercure, placer 0,5-1 g d'échantillon broyé à une dimension inférieure à 65 mailles au moins (Remarque 8) dans un Erlenmeyer de 500 mL et humidifier avec 5 mL environ d'eau. Ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir l'Erlenmeyer et, sans agiter, laisser le mélange reposer à la température ambiante pendant 24 h (Remarque 9). Ajouter 20 mL d'acide nitrique concentré, laisser de nouveau le mélange reposer pendant 24 h puis ajouter 50 mL d'eau et un peu de pâte à papier sèche. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans un flacon volumétrique de 500 mL et bien rincer le bécher, le papier et le résidu avec de l'acide nitrique à 10 % et de l'eau. Jeter le papier et le résidu. Diluer le filtrat au trait de jauge avec de l'eau.

Transvaser des parties aliquotes identiques de 10-100 mL de blanc et de solution de prise dans des béchers de 600 mL, diluer les solutions à 100 mL avec de l'eau, si nécessaire, puis procéder à l'oxydation et à l'extraction du mercure et à la mesure subséquente de l'absorbance, comme décrit précédemment. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour l'extrait de l'échantillon en soustrayant celle de l'extrait du blanc et doser le mercure dans la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage.

REMARQUES

1. Il faut prendre soin d'éviter la contamination du mercure par les ustensiles et par l'air et la poussière du laboratoire. Le mercure étant absorbé sur le verre, on ne doit pas utiliser les solutions mères de plus d'une semaine, et les solutions étalons diluées doivent être préparées juste avant utilisation. La verrerie devrait être lavée avec de l'acide nitrique concentré et de l'eau avant l'usage (6,7).
2. Les agents oxydants transforment la dithizone en diphénylthiocarbadiazone. Les solutions de dithizone se décomposent relativement vite lorsqu'elles sont soumises à une lumière vive et des températures modérées. Par conséquent, la solution de dithizone devrait être préparée en fonction des besoins, ou une fois

par jour avec le chloroforme exempt de peroxyde (5,6).

3. À ce stade, on ajoute le permanganate de potassium pour s'assurer de la transformation complète du mercure en mercure bivalent. Le permanganate en excès est détruit par addition d'une solution d'acide sulfureux.
4. Dans ce mode opératoire, la phase aqueuse est saturée de chloroforme avant l'extraction du complexe dithizone-mercure.
5. Le dithizone de mercure (II) subissant une décomposition photochimique lorsqu'il est exposé à une lumière intense, l'extraction doit être effectuée à la lumière du jour atténuée ou à la lumière artificielle, et l'absorbance de l'extrait mesurée dès que possible après l'extraction (4).
6. En siphonnant la phase aqueuse supérieure, au lieu de transvaser la couche de chloroforme dans un autre entonnoir à décantation, les trois étapes de lavage peuvent être rapidement exécutée dans le premier entonnoir.
7. Une autre possibilité serait de centrifuger les extraits pour en enlever l'eau.
8. Il est possible que la décomposition des sulfures de mercure ne soit pas complète avec le mode opératoire décrit si l'échantillon se trouve sous forme de grains grossiers (1).
9. La plus grande partie des matières de la matrice de base se dissolvent pendant le traitement préliminaire de la prise avec l'acide chlorhydrique. Du chlore libre, produit par l'addition subséquente d'acide nitrique, oxyde et dissous les sulfures de mercure restants. Il peut se produire une perte de mercure par volatilisation si la solution d'échantillon est chauffée à un moment quelconque de la décomposition (2).

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être employée pour doser le mercure dans le zinc métallique et les concentrés de zinc (2).

RÉFÉRENCES

1. Hole, J.C. "Determination of mercury in a tetrahedrite-bearing ore"; Mineral Sciences Division Report IR 68-7; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1968.

2. Ripley, L.G. "The spectrophotometric determination of mercury in a zinc concentrate"; Mineral Sciences Division Report MS 66-60; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1966.

3. Friedeberg, H. "Separation and determination of microgram quantities of silver, mercury and copper with dithizone"; Anal Chem 27:305-306; 1955.

4. Kozelka, F.L. "Determination of mercury in biological material"; ibid 19:494-496; 1947.

5. Stary, J. "The solvent extraction of metal chelates"; New York, MacMillan; 136-150; 1964.

6. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York, Interscience; 621-639; 1959.

7. Miller, W.L. et Watcher, L.E. "Determination of traces of mercury in copper alloys: titration with dithizone"; Anal Chem 22:1312-1314; 1950.

DOSAGE DU MOLYBDÈNE DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE AU THIOCYANATE

PRINCIPE

Cette méthode implique la séparation du fer et d'autres éléments de matrice d'avec le molybdène par précipitation sous forme d'oxydes hydratés. Le molybdène est dosé par mesure spectrophotométrique à 460 nm, de d'absorbance d'une solution du complexe ambre molybdène (V)- thiocyanate 1:5, formé dans un milieu de citrate-acide perchlorique 2 M environ en présence de chlorure stanneux comme réducteur (1,2).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique, et la solution est évaporée jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Le fer et certains éléments interférants sont ensuite séparés du molybdène par précipitation sous forme d'oxydes hydratés par l'hydroxyde de sodium. Après une reprécipitation pour récupérer le molybdène occlus, le filtrat résultant est ajouté au filtrat initial. On dose en dernier lieu le molybdène de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

Le tungstène, le titane, le vanadium, le rhébium, le platine, le palladium et le rhodium forment des complexes colorés de thiocyanate, le chrome donne un composé réduit coloré et le cuivre, un thiocyanate insoluble dans les conditions de la formation du complexe de molybdène (2,6). L'interférence due au tungstène est éliminée en le complexant avec le citrate d'ammonium (2,3,5). Le cuivre, le titane, le fer, certains ions colorés (cobalt et nickel) une certaine quantité de platine, de palladium, de rhodium et divers autres ions que peuvent contenir les minerais et produits du traitement (par exemple, le zirconium, le thorium, l'uranium, le niobium, le tantale, le manganèse et le cadmium) sont séparés du molybdène avant la formation du complexe, par précipitation sous forme d'oxydes hydratés avec l'hydroxyde de sodium (7). Le rhénium et le chrome peuvent être séparés du molybdène par volatilisation sous forme d'heptoxyde et de chlorure de chromyle respectivement à partir d'un milieu d'acide perchlorique-chlorhydrique.

Des quantités modérées d'aluminium, d'arsenic, d'antimoine, de bismuth, de béryllium, de zinc, de silice et de phosphate ne créent pas d'interférences (2,6). Le vanadium jusqu'à environ 1 mg et des traces (moins de 100 µg environ) de platine, de palladium et de rhodium n'entraînent pas d'erreurs appréciables dans le résultat du molybdène (2,6).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons contenant près de 0,005 à 4 % de molybdène, mais des matières à plus fortes concentrations peuvent aussi être analysées avec une précision convenable.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE MOLYBDÈNE, 0,2 mg/mL. Dissoudre 0,3000 g de trioxyde de molybdène pur dans d'eau contenant 2 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 40 %, et diluer la solution obtenue à 1 L avec de l'eau. Diluer 25 mL de cette solution mère à 200 mL avec de l'eau; on obtient une solution à 25 µg/mL.

SOLUTION DE THIOCYANATE DE SODIUM à 50 % *m/V*. Filtrer la solution si nécessaire.

SOLUTION DE NITRATE D'AMMONIUM à 50 % *m/V*. Filtrer la solution si nécessaire.

SOLUTION DE CHLORURE STANNEUX à 20 % *m/V*. Dissoudre 40 g de chlorure stanneux dihydraté dans 50 mL avec de l'eau. Chaque semaine, préparer une nouvelle solution.

SOLUTION DE SULFATE FERRIQUE à 20 % *m/V*. Dissoudre 20 g du réactif anhydre dans environ 75 mL d'eau chaude, refroidir et diluer à 100 mL.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 40 % *m/v*. Conserver dans un flacon en plastique.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 0,5 % *m/v*. Utiliser une solution fraîchement préparée par dilution appropriée de la solution à 40 %.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Transférer 2 mL de solution de citrate d'ammonium à 50 % dans 9 flacons volumétriques de 50 mL; ajouter alors à l'aide d'une burette, dans les 8 derniers de ces flacons respectivement 0,5, 1, 2, 3, 4, 8, 12 et 16 mL de la solution étalon de molybdène diluée à 25 µg/mL. Le contenu du premier flacon constitue le blanc. Diluer le contenu de chaque flacon à 20 mL environ avec de l'eau, ajouter 9 mL d'acide perchlorique concentré et refroidir la solution à la température ambiante. Ajouter successivement à chaque solution, 2 mL de solution de sulfate ferrique à 20 % (Remarque 1), 2 mL de solution de thiocyanate de sodium à 50 % (Remarque 2) et 9 mL de solution de chlorure stanneux à 20 % et mélanger bien après chaque addition. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau, mélanger et laisser reposer la solution pendant 40 min environ pour assurer la réduction complète du fer et la formation complète du complexe (Remarque 3). Déterminer l'absorbance de chacune des 4 solutions à plus faible teneur en molybdène, à 460 nm par comparaison avec le blanc comme solution de référence, en utilisant des cuves de 50 mm. Déterminer de la même façon l'absorbance de chacune des 6 solutions à plus forte teneur en molybdène en utilisant des cuves de 10 mm. Tracer la courbe des microgrammes de molybdène en fonction de l'absorbance pour chaque série de mesure.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, on utilise un blanc de réactif avec les échantillons.

Placer 0,4 à 1 g d'échantillon en poudre, selon la teneur présumée en molybdène, dans un bécher de 400 mL et humidifier avec environ 5 mL d'eau. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, faire bouillir la solution pendant 5 min environ et ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré et continuer l'ébullition jusqu'à la fin du dégagement des oxydes d'azote. Ajouter 7 mL d'acide perchlorique concentré, évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique et laisser fumer pendant 5 min environ pour déshydrater la silice (Remarques 4 et 5). Refroidir, ajouter 75 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles.

Refroidir jusqu'à la température ambiante et neutraliser approximativement la solution avec de l'hydroxyde de sodium à 40 % en présence de papier tournesol comme indicateur. Ajouter 1 mL en excès (Remarque 6) et faire bouillir la solution pendant quelques minutes afin de coaguler le précipité d'oxydes hydratés obtenu (Remarque 7). Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 400 mL et rincer bien le bécher, le papier et le précipité avec une solution chaude d'hydroxyde de sodium à 0,5 %.

À l'aide d'un jet d'eau chaude, transvaser l'ensemble du précipité dans le premier bécher et ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre le précipité et ajouter ainsi un léger excès. Ajouter de nouveau l'hydroxyde de sodium à 40 % jusqu'au voisinage du point de neutralisation de la solution et précipiter une nouvelle fois les oxydes hydratés comme décrit précédemment. Filtrer la solution avec le même papier filtre. Rincer le bécher, le papier et le précipité comme décrit précédemment, en recueillant le filtrat dans le bécher contenant le filtrat initial et jeter le papier et le précipité. Neutraliser à l'aide de papier tournesol approximativement les filtrats combinés avec de l'acide chlorhydrique concentré et ajouter quelques gouttes en excès. Si nécessaire, évaporer la solution (Remarque 8) à 160 mL environ, puis refroidir à la température ambiante et transvaser dans un flacon volumétrique de 200 mL. Diluer la solution au volume avec de l'eau.

Transférer des parties aliquotes identiques de 5-20 mL de blanc et de solution de prise dans des flacons volumétriques de 50 mL, ajouter 2 mL de solution de citrate d'ammonium à 50 % et procéder à la formation du complexe molybdène-thiocyanate comme décrit précédemment (Remarque 9). Mesurer l'absorbance de la solution de

prise par comparaison au blanc de réactif, en utilisant des cuves de 10 ou 50 mm, suivant le cas, et déterminer la teneur en molybdène de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage appropriée.

REMARQUES

1. Il faut que la solution contienne du fer pendant la formation du complexe thiocyanate-molybdène (V), si on emploie du chlorure stanneux comme agent réducteur (8). En l'absence de fer, seulement 65 % environ du molybdène réagit avec le thiocyanate pour former un complexe coloré. La formation des complexes $Mo_2^{+3}[Mo^{+5}O(CNS)_5]_3$ et Fe^{+2} $[Mo^{+5}O(CNS)_5]$ respectivement en l'absence et en présence du fer a été considérée (9,10). Une explication plus probable suppose l'effet possible du fer sur la réduction du molybdène (VI) par le chlorure stanneux qui, considérant les complexes ci-dessus, semble donner du molybdène (V) et du molybdène (III) en l'absence de fer et uniquement du molybdène (V) en présence de fer (11).
2. Le complexe thiocyanate-fer (III) rouge foncé qui se forme à ce stade est détruit par le chlorure stanneux pendant la réduction subséquente. Le thiocyanate de potassium ne devrait pas être substitué au thiocyanate de sodium dans cette méthode en raison de la relative insolubilité du perchlorate de potassium qui se forme dans un milieu d'acide perchlorique. Ce composé peut précipiter pendant la formation du complexe et provoquer l'occlusion du molybdène (11).
3. Le complexe thiocyanate-molybdène qui se forme dans ces conditions est stable pendant 2 h au moins.
4. Si l'échantillon contient du rhénium ou du chrome, ces éléments peuvent être volatilisés à ce stade sous forme d'heptoxyde et de chlorure de chromyle respectivement, par addition répétée de petites quantités d'acide chlorhydrique concentré suivie chaque fois d'une évaporation jusqu'aux fumés d'acide perchlorique.
5. Le trioxyde de tungstène hydraté, jaune, qui peut se séparer à ce stade sera dissout de nouveau pendant le traitement subséquent de la solution par l'hydroxyde de sodium.
6. Le cuivre peut ne pas être complètement précipité sous forme d'oxyde hydraté si la concentration de l'hydroxyde de sodium est supérieure à 1 % environ (7).
7. Toute matière insoluble dans l'acide (par exemple, la silice), présente initialement dans la solution d'échantillon, est éliminée avec le précipité d'oxydes hydratés au cours de la filtration suivante.
8. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de tungstène, la solution peut devenir trouble ou du trioxyde de tungstène peut précipiter pendant l'évaporation. Dans ces cas ajouter suffisamment d'hydroxyde de sodium à 40 %, pour clarifier la solution chaude, puis refroidir et neutraliser de nouveau la solution comme décrit.
9. Si la séparation de cuivre est incomplète, (Remarque 6) le thiocyanate cuivreux peut précipiter pendant la formation du complexe. De petites quantités de précipité blanc peuvent être éliminées en centrifugeant la solution avant la mesure de l'absorbance de la solution du complexe de thiocyanate de molybdène.

CALCULS

% MoS_2 = 1,669 x % Mo

% MoO_3 = 1,500 x % Mo

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être utilisée pour doser le molybdène dans l'acier 1,3,4,11. Elle s'applique aussi aux roches et minéraux silicatés et aux roches phosphatées si la prise est décomposée par fusion avec du carbonate de sodium ou si on emploie de l'acide fluorhydrique pour la décomposition par les acides (11).

RÉFÉRENCES

1. Cox, H. et Pollitt, A.A. "Photometric determination of molybdène in metallurgical products"; J. Soc Chem Ind 63:375-378; 1944.

2. Grimaldi, F.S. et Wells, R.C. "Determination of small amounts of molybdenum in tungsten and molybdenum ores"; Ind Eng Chem Anal Ed 15:315-316; 1943.

3. Kapron, M. et Hehman, P.L. "Colorimetric determination of molybdenum in iron and steel"; ibid 17:573-576; 1945.

4. Wrangell, L.J., Bernam, E.C., Kuemmel, D.F. et Perkins, O. "Colorimetric determination of molybdenum in tungsten-bearing steels"; Anal Chem 27:1966-1970; 1955.

5. Hope, R.P. "Colorimetric determination of molybdenum in scheelite ores and concentrates"; ibid 29:1053-1055; 1957.

6. Hibits, J.O., Davis, W.F., Menke, M.R. et Kallmann, S. "The analysis of beryllium and beryllium oxide - III: The determination of molybdenum"; Talanta 4:104-107; 1960.

7. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 81-83; 1938.

8. Crouthamel, C.E. et Johnson, C.E. "Thiocyanate spectrophotometric determination of molybdenum and tungsten"; Anal Chem 26:1284-1291; 1954.

9. Dick, A.T. et Bingley, J.B. "The determination of molybdenum in plant and animal tissues"; Aust J Exptl Biol Med Sci 25:193-202; 1947.

10. Idem. "Molybdenum-thiocyanate complex"; Nature (London) 158:516-517; 1946.

11. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York, Interscience; 644-664; 1959.

DOSAGE DU NICKEL DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT, LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS SOLUBLES DANS LES ACIDES, PAR LA MÉTHODE À LA DIMÉTHYLGLYOXIME

PRINCIPE

Après avoir séparé certains éléments de la matrice, si nécessaire, par précipitation sous forme de sulfures, le nickel est dosé par mesure spectrophotométrique, à 530 nm, de l'absorbance d'une solution du complexe brun rougeâtre de nickel (III) - ou de nickel (IV) - diméthylglyoxime formé en milieu ammoniacal de citrate d'ammonium en présence d'iode comme oxydant (1,2).

GÉNÉRALITÉS

La prise est décomposée par les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et perchlorique. La solution est évaporée jusqu'aux fumées d'acide perchlorique, puis les sels sont dissous dans l'eau. Le platine, le palladium ou de grande quantités de cuivre, s'il en existe, sont précipités sous forme de sulfures dans un milieu d'acide chlorhydrique dilué. En dernier lieu, on dose le nickel du filtrat obtenu ou de la solution antérieure en l'absence des éléments interférants susmentionnés.

INTERFÉRENCES

Le cuivre (II), le platine (II), et le palladium (II) créent des interférences dans le dosage du nickel, car ils forment des complexes colorés avec le diméthylglyoxime dans les conditions de la formation du complexe (2,4) du nickel. Le fer (II), le bismuth et le cobalt (II) forment aussi des complexes colorés en milieu ammoniacal (3). De petites quantités de cuivre et de cobalt (équivalentes à la teneur en nickel) n'entraînent pas d'erreur importante dans le résultat du dosage du nickel.

Les interférences dues au platine, au palladium et aux grandes quantités de cuivre sont évitées en séparant ces éléments et divers autres des groupes du cuivre et de l'arsenic (bismuth, molybdène, rhénium, germanium, or, cadmium, mercure, argent, étain, plomb, arsenic, antimoine, sélénium et tellure) du nickel par précipitation sous forme de sulfures avec du sulfure d'hydrogène dans un milieu d'acide chlorhydrique 0,4 - 0,5 M (5).

L'interférence due au fer (II), présent initialement dans la prise ou produit pendant la séparation au sulfure d'hydrogène, est évitée en oxydant le métal à l'état trivalent avec de l'acide nitrique pendant la décomposition de la prise ou après la séparation au sulfure d'hydrogène. On élimine l'interférence due au bismuth par complexation avec le citrate d'ammonium (3). Pendant la formation du complexe, ce réactif maintient également en solution le fer (III) et divers autres éléments qui forment des oxydes hydratés en milieu ammoniacal (aluminium, cérium, zirconium et titane).

Le chrome, le vanadium et le cérium réagissent avec l'iode ou l'ion iodure, mais cette interférence peut être évitée en employant un excès suffisant d'oxydant (2). L'interférence due au ions colorés (fer (III), chrome et vanadium) est éliminée en utilisant une partie aliquote identique de la solution de prise, non traitée à la diméthylglyoxime, comme solution de référence. Des quantités modérées de tungstène et de molybdène (4) et de petites quantités de manganese (approximativement égales à la teneur en nickel) ne créent pas d'interférences (1).

REMARQUE: Pour les échantillons contenant de grandes quantités de manganèse, de cuivre, de cobalt, de molybdène, de tungstène et des éléments facilement hydrolysables en solution acide (le niobium, le tantale, le titane et le zirconium, par exemple), il est recommandé d'utiliser le dosage spectrophotométrique après extraction au chloroforme du complexe nickel-diméthylglyoxime (p173).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons contenant près de 0,01 à 10 % de nickel.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE SULFATE DE NICKEL à 0,5 mg/mL. Dissoudre 3,3647 g de sulfate ammoniacal de nickel hexahydraté [$NiSO_4 . (NH_4)_2 SO_4 . 6H_2O$] dans de l'eau et amener à 1 L. Diluer 10 mL de cette solution mère à 200 mL avec de l'eau; on obtient une solution à 25 µg/mL.

SOLUTION DE DIMÉTHYLGLYOXIME à 0,1 % *m/V*. Dissoudre 1 g de diméthylglyoxime dans 500 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré et diluer à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION D'IODE à 0,1 M. Dissoudre 12,5 g d'iodure de potassium dans environ 25 mL d'eau et ajouter 6,35 g d'iode bi-sublimé sec. Agiter la solution jusqu'à dissolution complète de l'iode et diluer à 500 mL avec de l'eau. Conserver dans un flacon en verre brun, à bouchon en verre, dans un endroit frais et sombre.

SOLUTION DE CITRATE D'AMMONIUM à 50 % *m/V*. Dissoudre 500 g d'acide citrique dans 300 mL d'eau environ; ajouter 500 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré et diluer à 1 L avec de l'eau.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 50 % *V/V*.

SULFURE D'HYDROGÈNE GAZ (CYLINDRE).

SOLUTION DE LAVAGE DE SULFURE D'HYDROGÈNE. Acide chlorhydrique à 1 % saturé de sulfure d'hydrogène.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Dans six flacons volumétriques de 100 mL, ajouter avec une burette 2, 4, 8, 12, 16, et 20 mL respectivement, de solution étalon de nickel dilué à 25 µg/mL et diluer chaque solution à environ 55 mL avec de l'eau. Ajouter 55 mL d'eau dans un septième flacon pour former le blanc. Ajouter à chaque flacon successivement 1 mL d'acide perchlorique concentré, 10 mL de solution de citrate d'ammonium à 50 % et 1 mL de solution d'iode 0,1 M, et mélanger bien après chaque addition. Verser 20 mL de solution de diméthylglyoxime à 0,1 % dans le blanc et la première solution de nickel (teneur la plus faible). Diluer chaque solution au trait de jauge avec de l'eau. Laisser les solutions reposer pendant quelques minutes pour permettre la formation complète du complexe (Remarque 1), puis déterminer l'absorbance de la solution de nickel diméthylglyoxime à 530 nm (Remarque 2), avec la solution du blanc comme référence dans des cuves de 20 mm. Procéder de la même façon à la formation du complexe nickel-diméthylglyoxime et à la détermination subséquente de l'absorbance de chacune des solutions de nickel et tracer la courbe du nombre de microgrammes de nickel en fonction de l'absorbance.

MODES OPÉRATOIRES

En l'absence de platine, de palladium et de grandes quantités de cuivre

Placer 0,25 à 2 g d'échantillon pulvérisé suivant la teneur présumée en nickel, dans un bécher de 250 mL en Téflon et ajouter des volumes de 100 mL d'acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique concentrés. Placer un couvercle en Téflon sur le bécher et chauffer à feu doux jusqu'à la décomposition complète de la prise. Enlever le couvercle, ajouter 10 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer de nouveau la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Ajouter environ 40 mL d'eau et chauffer à feu doux pendant plusieurs minutes pour dissoudre les sels solubles. Si nécessaire, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 30 et pâte à papier) dans un flacon volumétrique de volume approrié (100-125 mL) puis diluer au trait de jauge avec de l'eau.

Transvaser 2 parties aliquotes identiques de 5-10 mL de solution obtenue dans des flacons volumétriques de 100 mL, diluer à 55 mL environ avec de l'eau et ajouter 10 mL de solution de citrate d'ammonium à 50 % et 1 mL de solution d'iode à 0,1 M. Ajouter 20 mL d'hydroxyde d'ammonium à 50 % dans une des solutions et, avec l'autre, procéder à la formation du complexe nickel-diméthylglyoxime (Remarque 3) comme décrit précédemment.

Mesurer l'absorbance de la solution de prise colorée par comparaison avec la solution ne contenant pas de diméthylglyoxime et déterminer la teneur en nickel de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage (Remarque 4).

En présence de platine, de palladium ou de grandes quantités de cuivre

Après la décomposition de la prise et de la dissolution des sels dans l'eau, comme décrit précédemment, transvaser la solution dans un bécher de 400 mL en pyrex et évaporer à sec. Ajouter 5 à 7 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 25 mL d'eau au résidu, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels et diluer la solution à environ 150 mL avec de l'eau chaude. Faire barboter du sulfure d'hydrogène gazeux dans la solution 15 min, laisser reposer pendant 30 min environ puis filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 32) dans un bécher de 400 mL. Rincer bien le bécher, le papier et le précipité avec la solution de lavage au sulfure d'hydrogène. Jeter le papier et le précipité. Faire bouillir le filtrat pour chasser le sulfure d'hydrogène. Ajouter des volumes de 10 mL d'acide nitrique et perchlorique concentrés et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer de nouveau la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Ajouter environ 40 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Verser la solution dans un flacon volumétrique de volume approprié, diluer au volume avec de l'eau, et procéder au dosage du nickel comme décrit précédemment.

REMARQUES

1. Les absorbances devraient être mesurées environ dans les 5 min qui suivent l'addition de la diméthylglyoxime et la solution au trait de jauge, car le complexe de nickel formé dans ces conditions est instable et après un certain temps, il se décompose ou se transforme partiellement en un complexe différent (4).
2. Bien que le complexe oxydé de nickel-diméthylglyoxime présente une bande d'absorption intense à 445 nm, on utilise pour la mesure spectrophotométrique une bande moins intense à 530 nm afin de minimiser l'absorption de fond due à l'ion ferrique (1).
3. Si la prise contient une quantité appréciable de cérium, de chrome ou de vanadium, il peut être nécessaire d'utiliser plus de 1 mL de solution d'iode 0,1 M pour oxyder complètement le nickel. Ceci est indiqué par la coloration jaune qui apparaît dans le blanc après l'addition d'hydroxyde d'ammonium à 50 %. Bien qu'un grand excès d'oxydant crée des interférences en détruisant la diméthylglyoxime (4), on peut en ajouter jusqu'à 4 mL environ, avant l'addition d'hydroxyde d'ammonium ou de solution ammoniacale de diméthylglyoxime, sans fausser considérablement le résultat du dosage du nickel.
4. Les réactifs employés normalement ne contiennent pas de nickel ou en contiennent trop peu pour nécessiter une correction avec un blanc. Cependant, si on présume la présence de nickel, la correction appropriée peut être faite en traitant un blanc de réactif selon le même mode opératoire que la solution de prise.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être employée pour doser le nickel dans les aciers (1).

RÉFÉRENCES

1. Cooper, M.C. "Spectrophotometric determination of nickel in steel"; Anal Chem 23:875-880; 1951.

2. Ingles, J.C. "Manual of analytical methods of the uranium concentrating plant" (Part III); Mines Branch Monograph 866; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; Method Ni-2; 1958.

3. Diehl, H. "The applications of the dioximes to analytical chemistry"; G. Frederick Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, USA; 35-46; 1940.

4. Dandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York, Interscience; 665-681; 1959.

5. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 54; 1938.

DOSAGE DU NICKEL DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT ET DANS LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS SOLUBLES DANS LES ACIDES, PAR LA MÉTHODE D'EXTRACTION AU CHLOROFORME-DIMÉTHYLGLYOXIME

PRINCIPE

Cette méthode est basée (1,2) sur l'extraction par le chloroforme (3) du nickel sous forme diméthylglyoximate de nickel (II) à un pH de 6,5, à partir d'un milieu tartratethiosulfate de sodium. On dose le nickel par mesure spectrophotométrique de l'absorbance de l'extrait jaune à 370 nm (4,5). L'absorptivité molaire du complexe à 370 nm est de $3,44 \times 10^2$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$.

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est attaquée par les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et sulfurique et la solution est évaporée jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Le niobium, le tantale, le titane, le zirconium et divers autres éléments que peut contenir la prise (fer, bismuth, étain, aluminium et tungstène) forment des complexes avec l'acide fluorhydrique et le tartrate d'ammonium. L'excès d'acide fluorhydrique est complexé avec l'acide borique. En dernier lieu, on dose le nickel de la solution finale.

INTERFÉRENCES

Le cuivre (II), le cobalt (II), le platine (II), le palladium (II) et l'or (III) forment avec la diméthylglyoxime des complexes colorés qui sont partiellement solubles dans le chloroforme (6). On évite l'interférence due au cuivre (II) en le complexant avec le thiosulfate de sodium. Ce réactif complexe également le plomb, le zinc, le cadmium et l'argent dans les conditions utilisée pour l'extraction du nickel (2). L'interférence due au cobalt est éliminée en lavant le complexe brun de la phase organique avec de l'hydroxyde d'ammonium dilué (1). Le platine, le palladium et l'or peuvent être séparés du nickel avant l'extraction par précipitation sous forme de sulfures à partir d'un milieu d'acide sulfurique à 0,5 M environ.

Le fer (II) et le bismuth forment aussi des composés colorés, avec la diméthylglyoxime mais le fer est transformé en fer trivalent pendant la décomposition de la prise et le bismuth est complexé avec le tartrate d'ammonium pendant la préparation de la solution d'échantillon (1).

Les éléments suivants n'interfèrent pas lorsqu'ils se retrouvent dans la partie aliquote analysée, en quantités ne dépassant pas les valeurs indiquées: magnésium (500 mg), niobium (250 mg), tantale (250 mg), molybdène (IV) (250 mg), tungstène (VI) (250 mg), fer (III) (250 mg), aluminium (125 mg), thorium (125 mg), manganèse (II) (100 mg); zinc (100 mg), étain (100 mg), argent (100 mg), cadmium (100 mg), cuivre (II) (50 mg), cérium (IV) (40 mg), cobalt (II) (25 mg), plomb (10 mg), chrome (III) (5 mg) et vanadium (V) (5 mg) (1,2).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique à des échantillons contenant de 0,001 à 5 % environ de nickel.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE SULFATE DE NICKEL à 0,5 µg/mL. Même préparation que pour le dosage du nickel par la méthode à la diméthylglyoxime (p.169). Diluer 10 mL de cette solution mère à 500 mL avec de l'eau; on obtient une solution à 10 µg/mL.

SOLUTION DE DIMÉTHYLGLYOXIME à 1 % *m/V* dans de l'alcool éthylique.

SOLUTION DE TARTRATE D'AMMONIUM à 25 % *m/V*.

SOLUTION DE THIOSULFATE DE SODIUM à 50 % *m/V*. Dissoudre 250 g de réactif dans de l'eau chaude, refroidir et diluer à 500 mL.

SOLUTION D'ACIDE BORIQUE à 5 % *m/V*. Dissoudre 50 g de réactif dans environ 800 mL d'eau chaude, refroidir et diluer à 1 L.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 10 % et 2 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 10 % *V/V*.

SULFURE D'HYDROGÈNE GAZEUX (CYLINDRE).

SOLUTION DE LAVAGE AU SULFURE D'HYDROGÈNE. Acide sulfurique à 1 % saturé de sulfure d'hydrogène.

CHLOROFORME, qualité Reagent A.C.S.

ALCOOL ÉTHYLIQUE à 95 %.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser 5 mL de solution de tartrate d'ammonium à 25 % dans 5 béchers de 150 mL respectivement; puis à l'aide d'une burette, ajouter dans les 4 derniers béchers 2,5; 5; 7,5 et 10 mL respectivement de la solution étalon de nickel diluée à 10 µg/mL. Diluer le contenu de chaque bécher à 50 mL environ avec de l'eau. Le contenu du premier bécher constitue le blanc. Ajouter à chacune des solutions obtenues 5 mL de la solution de thiosulfate de sodium à 50 % et, en utilisant un pH-mètre, régler le pH de chacune des solution à 6,5 ± 0,1 avec de l'hydroxyde d'ammonium à 2 %.

Transférer les solutions susmentionnées dans des entonnoirs à décantation de 125 mL (après avoir lavé la tige de chaque ampoule avec de l'alcool éthylique pour enlever les gouttelettes d'eau) et diluer avec de l'eau à environ 100 mL. Ajouter 5 mL de chloroforme et 3 mL de solution de diméthylglyoxime à 1 % dans chaque ampoule, boucher et agiter pendant 2 min. Attendre 5 min pour que les phases se séparent, puis transvaser soigneusement (Remarque 1) la couche organique dans un flacon volumétrique sec de 25 mL. Extraire de nouveau la solution en l'agitant pendant une minute avec 3 mL de chloroforme et ensuite pendant 30 s avec 2 mL de chloroforme. Mélanger ces extraits au premier et diluer au trait de jauge avec de l'alcool éthylique (Remarque 2). Mesurer l'absorbance de chaque solution de diméthylglyoximate de nickel (II) dans le mélange chloroforme-alcool éthylique, à 370 nm, par comparaison avec le blanc comme solution de référence, en utilisant des cuves de 50 mm. Tracer la courbe de mg nickel en fonction de l'absorbance.

MODES OPÉRATOIRES

Dans les modes opératoires suivants, on analyse un blanc de réactif parallèlement aux solutions de prise.

En l'absence de cobalt

Placer 0,2 à 0,5 g d'échantillon pulvérisé, suivant la teneur présumée en nickel, dans un bécher de 250 mL en Téflon et ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 50 % et des volumes de 5 mL des acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique concentrés. Placer un couvercle en Téflon sur le bécher, chauffer à feu doux jusqu'à la décomposition complète de l'échantillon, puis enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution de sorte qu'elle ne contienne plus qu'environ 4 mL d'acide sulfurique. Refroidir, ajouter environ 15 mL d'eau, mélanger bien (Remarques 3 et 4), puis ajouter 1 mL d'acide fluorhydrique concentré et 10 mL de solution de tartrate d'ammonium à 25 %, et chauffer à feu doux sans bouillir, jusqu'à ce que la solution devienne claire (Remarque 5). Ajouter 20 mL de solution d'acide borique à 5 % et laisser reposer pendant 20 min environ. S'il y a présence de sulfate de plomb, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 42), recueillir le filtrat dans un flacon volumétrique de volume approprié (100-1 000 mL) et diluer au trait de jauge avec de l'eau.

Transférer des parties aliquotes identiques de 10-50 mL de blanc et de solution de prise dans des béchers de 150 mL et diluer à 50 mL environ avec de l'eau. En utilisant un pH-mètre amener le pH de la solution à 4,75 ± 0,25 (Remarque 6), avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré et à 10 %, selon le cas. Ajouter 5 mL de thiosulfate de sodium à 50 % (Remarque 7), mélanger et ajuster immédiatement le pH à 6,5 ± 0,1 (Remarque 8) en utilisant successivement de l'hydroxyde d'ammonium concentrée, à 10 % et à 2 %, et de l'acide chlorhydrique concentré et à 10 %, suivant le cas. Transférer les solutions dans des entonnoirs à décantation de 125 mL, diluer à environ 100 mL avec de l'eau et procéder à l'extraction du diméthylglyoximate de nickel comme décrit

précédemment (Remarque 9). Mesurer l'absorbance de la solution de prise par comparaison avec le blanc de réactif comme solution de référence et déterminer la concentration du nickel dans la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage.

En présence de cobalt

Après le réglage du pH et de la dilution à 100 mL, par addition d'eau, des solutions de prise et de blanc dans des entonnoirs à décantation de 125 mL, ajouter de la diméthylglyoxime à 1 % en quantité suffisante pour réagir avec le cobalt et former un excès qui réagira avec le nickel (Remarque 10). Extraire le diméthylglyoximate de nickel comme décrit précédemment et recueillir les couches organiques dans des entonnoirs à décantation de 60 mL (après lavage de la tige de chaque ampoule avec de l'alcool éthylique pour enlever les gouttelettes d'eau). Ajouter 10 mL d'hydroxyde d'ammonium à 2 % aux extraits combinés, boucher et agiter pendant 30 s. Attendre quelques minutes pour permettre aux phases de se séparer, puis soutirer la couche de chloroforme dans un flacon volumétrique sec de 25 mL. Laver la couche aqueuse en l'agitant pendant 30 s avec 1 mL de chloroforme et ajouter l'extrait au premier extrait. Diluer les extraits combinés au trait de jauge avec de l'alcool éthylique et doser le nickel de la partie aliquote, comme décrit précédemment.

REMARQUES

1. En raison de la teneur élevée en sels de la phase aqueuse, il faut veiller à ce qu'elle ne soit entraînée dans la couche organique ou alors la solution finale dans le chloroforme et l'alcool éthylique sera trouble.
2. La dilution des extraits combinés de chloroforme par l'alcool éthylique supprime la turbidité provoquée par la présence de petites gouttelettes d'eau dans la phase organique. L'absorbance de la solution chloroforme-alcool éthylique du diméthylglyoximate de nickel reste constante pendant 24 h au moins (1).
3. En l'absence d'oxydes hydratés insolubles de niobium, tantale, titane ou zirconium, indiquée par une solution claire, on peut supprimer l'addition subséquente de solutions d'acide fluorhydrique et d'acide borique.
4. En l'absence de grandes quantités de tungstène, et d'éléments facilement hydrolysés (Remarque 3), le palladium, le platine et l'or, s'ils sont présents, peuvent à ce stade être séparés du nickel comme suit:

   Transférer la solution dans un bécher de 400 mL, diluer à environ 150 mL avec de l'eau chaude et faire barboter du sulfure d'hydrogène gazeux dans la solution obtenue pendant 15 min environ. Laisser la solution reposer pendant 30 min environ, puis filtrer (papier filtre Whatman n° 32) dans un bécher de 400 mL et rincer bien le bécher, le papier et le précipité avec la solution de lavage au sulfure d'hydrogène. Jeter le papier et le précipité. Faire bouillir le filtrat pour en chasser le sulfure d'hydrogène, ajouter environ 5 mL d'acide sulfurique à 50 % et 10 mL d'acide nitrique concentré (pour oxyder le fer (II)) et évaporer la solution jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus qu'environ 4 mL d'acide sulfurique. Refroidir, ajouter 15 mL d'eau et 10 mL de solution de tartrate d'ammonium à 25 %. Transférer la solution dans un flacon volumétrique approprié (100-1 000 mL), diluer au trait de jauge avec de l'eau et mélanger. En utilisant des parties aliquotes convenables, procéder au réglage du pH puis à l'extraction du nickel comme décrit.
5. En présence de trioxyde de tungstène hydraté, jaune à ce stade, ajouter suffisamment d'hydroxyde d'ammonium concentré pour dissoudre le précipité, neutraliser approximativement la solution obtenue avec de l'acide sulfurique à 50 % et acidifier de nouveau en ajoutant 8 mL en excès.
6. Pour empêcher la précipitation de l'oxyde de zinc hydraté, il faut que le pH de la solution soit inférieur à 5,5 environ pour la formation préalable du complexe de zinc dans le thiosulfate de sodium (2).

7. Il suffit de 5 mL de solution de thiosulfate de sodium à 50 % pour former des complexes avec 50 mg de cuivre ou 100 mg de zinc environ. On peut en utiliser jusqu'à 10 mL en présence de plus grandes quantités de ces éléments (2).
8. Le diméthylglyoximate de nickel (II) est extrait à pH 6,5, car le complexe de thiosulfate de cuivre est stable à cette valeur du pH; il devient instable lorsque le pH est supérieur à 7 (2).
9. Le nickel peut être extrait de la phase de chloroforme à ce stade, en agitant les extraits combinés avec de l'acide chlorhydrique dilué (0,5 - 1 M), puis dosé par spectrophotométrie après traitement à la diméthylglyoxime (p.169). Si l'on emploi cette méthode, on peut extraire des quantités supérieures de nickel suivant la solubilité du complexe de nickel dans le chloroforme (c'est-à-dire 35 µg de nickel/mL de chloroforme) (7), en utilisant plus de diméthylglyoxime et de chloroforme (6).
10. Environ 4 mL de solution de diméthylglyoxime à 1 % par 5 mg de cobalt sont suffisants pour réagir avec le cobalt et pour fournir un excès qui réagira avec le nickel. La teneur en alcool de la solution, résultant de l'addition de la diméthylglyoxime, ne doit pas dépasser 35 % en volume (6).

AUTRES APPLICATIONS

En modifiant la technique de décomposition, on peut employer cette méthode pour doser le nickel dans le niobium, le tantale, le molybdène et le tungstène métalliques, le laiton, le bronze, le magnésium et l'aluminium métalliques et leurs alliages (2), le fer et l'acier (6).

RÉFÉRENCES

1. Penner (Donaldson), E.M. et Inman, W.R. "Determination of nickel in high-purity niobium, tantalum, molybdenum and tungsten metals by chloroform extraction of nickel (II) dimethylglyoximate ", Talanta 10:997-1 003; 1963.

2. Idem. "Determination of nickel by spectrophotometric measurement of the chloroform extract of nickel (II) dimethylglyoximate - Application to brasses, bronzes, magnesium and aluminium metals and their alloys", Mineral Sciences Division Bulletin TB 49; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1963.

3. Sandell, E.B. et Perlich, R.W. "Determination of nickel and cobalt in silicate rocks" Ind Eng Chem Anal Ed 11:309-311; 1939.

4. Hall, A.J. et Young, R.S. "The separation of cobalt from nickel and the colorimetric determination of nickel", Analyst 71:479-482; 1946.

5. Nielsch, W. "Photometric determination of nickel with dimethylglyoxime"; Z Anal Chem 140:267-271; 1953.

6. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd edition) New York, Interscience 665-681; 1959.

7. Nielsch, W. "Extraction of nickel glyoxime with chloroform"; Z Anal Chem 143:272-274; 1954.

DOSAGE DU NIOBIUM DANS LES ROCHES, LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE AU THIOCYANATE

PRINCIPE

Cette méthode est basée sur la formation du complexe niobium (V) - thiocyanate dans un milieu d'acide chlorhydrique 4 M - acide tartrique 0,5 M, suivie de l'extraction du complexe jaune avec l'éther éthylique. Le niobium est dosé par mesure spectrophotométrique à 385 nm, de l'absorbance de l'extrait (1,2).

GÉNÉRALITÉS

La prise est décomposée par fusion avec du bisulfate de sodium ou par le traitement avec les acides chlorhydrique et phosphorique, suivi de l'évaporation de la solution jusqu'à la formation d'une pâte en excès. Le produit fondu ou la pâte est dissous dans une solution d'acide tartrique. On dose le niobium de la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

De fortes teneurs en molybdène, tungstène, titane, cobalt, fer (III), vanadium (III) (et éventuellement bismuth) créent des interférences dans cette méthode, car ils forment des complexes colorés de thiocyanate qui se retrouvent partiellement ou complètement dans la phase d'éther éthylique (1,3). L'interférence due au fer (III) (jusqu'à 1 mg) est éliminée, après l'étape d'extraction à l'éther, en réduisant le fer puis en détruisant le complexe rouge co-extrait, par agitation de l'extrait avec une solution de chlorure stanneux (1). On évite l'interférence due au vanadium (jusqu'à 0,5 mg) par extraction des complexes de niobium (V) et de fer (III) avant l'addition du chlorure stanneux. Dans ces conditions, le vanadium reste à l'état tétravalent ou pentavalent non réactif.

De petites quantités de tantale sont maintenues en solution avec de l'acide tartrique, mais de grandes quantités peuvent entraîner des résultats faibles dans le dosage du niobium (3,4). Des petites quantités de molybdène ou de tungstène (égales à la quantité de niobium présent) et jusqu'à environ 1 mg de titane, 200 µg de tantale ou 100 µg de bismuth peuvent être présents dans la partie aliquote analysée sans fausser considérablement le résultat du dosage du niobium (1). Des quantités modérées de cobalt ne créent pas d'interférence car le complexe bleu co-extrait n'absorbe pas de radiations à la longueur d'onde utilisée pour la mesure de l'absorbance du complexe de niobium (3).

L'uranium (VI) forme un complexe coloré, insoluble dans l'éther dans les conditions de la formation du complexe de niobium (1), qui n'interfère pas jusqu'à environ 1 mg lorsque la prise est décomposée avec les acides chlorhydrique, fluorhydrique et phosphorique (1,2). Le dosage du niobium, en présence d'uranium, donne de faibles résultats lorsque la prise est décomposée par fusion avec le bisulfate de sodium, probablement parce que tout le niobium n'est pas converti en NbO^{+3} ou en $Nb(OH)_x^{5-x}$ réactifs lorsque la partie aliquote analysée est acidifiée avec l'acide chlorhydrique (2,5).

Les acides ou anions qui décomposent le thiocyanate (l'acide nitrique et les nitrates par exemple) et les anions autres que le tartrate, qui forment des complexes avec le niobium (fluorure, citrate et oxalate par exemple), ne devraient pas être présents pendant la formation du complexe (3).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons contenant environ 0,01 à 2 % de niobium, mais les matières contenant des concentrations plus élevées peuvent aussi être analysés avec une certaine prévision.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE NIOBIUM à 0,1 mg/mL. Transférer 0,0286 g de pentoxyde de niobium pur et 4 g de bisulfate de sodium fondu dans un creuset de 30 mL en silice ou en quartz et mélanger bien.

Ajouter 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique concentré, couvrir le creuset et faire fondre avec précaution le mélange (pour éviter la formation de mousse) au-dessus d'une flamme nue jusqu'à l'obtention d'un produit fondu clair. Enlever le couvercle, faire tourner le creuset pour répartir le produit en une couche mince sur la paroi intérieure et laisser refroidir le creuset et son contenu. Placer le creuset et le couvercle dans un bécher de 250 mL, ajouter 75 mL de solution d'acide tartrique 1 M et chauffer à feu doux jusqu'à ce que le produit fondu se détache du creuset. Enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés avec une solution d'acide tartrique 1 M et tout en agitant, continuer à chauffer jusqu'à l'obtention d'une solution claire. Refroidir la solution obtenue à la température ambiante, transvaser dans un flacon volumétrique de 200 mL et diluer au volume avec une solution d'acide tartrique 1 M (Remarque 1). Transférer des portions de 2, 5, 10, 15 et 20 µg/mL de cette solution mère dans des flacons volumétriques de 100 mL, ajouter 1 ou 2 mL d'acide phosphorique concentré et diluer chaque solution au volume avec une solution d'acide tartrique 1 M (1 mL des solutions obtenues = 2, 5, 10, 15 et 20 mg respectivement de niobium). Utiliser ces solutions fraîchement préparées.

BISULFATE DE SODIUM. Faire fondre une quantité appropriée de réactif dans un récipient en quartz ou en silice, refroidir et broyer dans un mortier.

SOLUTION DE THIOCYANATE D'AMMONIUM à 20 % *m/V*. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION DE CHLORURE STANNEUX à 10 % *m/V*. Dissoudre 30 g de chlorure stanneux dihydraté dans 300 mL d'acide chlorhydrique 2 M. Préparer une solution fraîche tous les deux jours.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE 1 M. Dissoudre 300 g de réactif dans l'eau et diluer à 2 litres.

SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE-TARTRIQUE 9 M et 1 M RESPECTIVEMENT. Dissoudre 45 g d'acide tartrique dans 300 mL d'acide chlorhydrique 9 M.

ACIDE CHLORHYDRIQUE 9 M. Diluer 385 mL d'acide concentré à 500 mL avec de l'eau.

ACIDE CHLORHYDRIQUE 2 M. Diluer 86 mL d'acide concentré à 500 mL avec de l'eau.

ÉTHER ÉTHYLIQUE (EXEMPT DE PEROXYDE). Purifier juste avant usage en agitant 300 mL de solution avec 30 mL de chlorure stanneux à 10 %.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Transférer des parties aliquotes de 5 mL de chacune des solutions étalons diluées de niobium (Remarque 2) dans des entonnoirs à décantation de 60 mL. Transvaser dans un autre entonnoir à décantation une partie aliquote identique d'une solution correspondante, préparée par dilution de 1 ou 2 mL d'acide phosphorique concentré à 100 mL avec une solution d'acide tartrique 1 M; cette dernière solution constitue le blanc. Ajouter, à l'aide d'une pipette, 25 mL de solution d'acide chlorhydrique 9 M - acide tartrique 1 M et 25 mL de thiocyanate d'ammonium à 20 % dans les entonnoirs contenant le blanc et la première des solutions de niobium, puis dans chaque ampoule ajouter sans tarder (Remarque 3) 25 mL d'éther éthylique exempt de peroxyde, boucher et agiter pendant 30 secondes. Laisser les phases se séparer, soutirer et jeter la couche inférieure aqueuse. Ajouter 10 mL de solution de chlorure stanneux à 10 % à la couche d'éther. Agiter pendant 10 secondes, laisser les phases se séparer et de nouveau soutirer et jeter la phase aqueuse inférieure. Recommencer deux fois de plus le lavage de la couche d'éther avec le chlorure stanneux puis transvaser la phase d'éther dans un flacon volumétrique de 50 mL et diluer au trait de jauge avec de l'acétone (Remarque 4). Procéder de la même façon pour la formation et l'extraction du complexe niobium-thiocyanate dans chacune des solutions restantes. Déterminer l'absorbance de chaque solution de thiocyanate de niobium dans le mélange éther-acétone à 385 nm par comparaison avec le blanc comme solution de référence, en utilisant des cuves de 10 mm. Tracer la courbe de microgrammes de niobium en fonction de l'absorbance.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ce mode opératoire, on utilise un blanc avec des solutions de prise.

Décomposition acide

Placer 0,2 à 1 g d'échantillon en poudre, selon la teneur présumée en niobium, dans une capsule de 100 mL en platine et ajouter 1 à 2 mL d'acide phosphorique concentré et 10 mL d'acides chlorhydrique et fluorhydrique (Remarque 5). Chauffer à feu doux le mélange pendant 30 min environ pour décomposer les matières siliceuses puis évaporer avec précaution la solution jusqu'à la formation d'une pâte d'acide phosphorique (Remarque 6). Laver le contenu de la capsule dans un flacon volumétrique approprié (100 ou 200 mL) avec une solution d'acide tartrique 1 M et diluer au volume avec la même solution (Remarques 7-9).

Transvaser une partie aliquote de 5 mL des solutions de blanc et de prise dans des entonnoirs à décantation de 60 mL, et procéder à la formation et à l'extraction du complexe niobium-thiocyanate, comme décrit précédemment (Remarque 10). Mesurer l'absorbance de la solution de prise dans l'éther-acétone par comparaison avec le blanc de réactif et déterminer la teneur en niobium de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage.

Fusion en l'absence d'uranium

Décomposer 0,2 g d'échantillon par fusion avec 4 g de bisulfate de sodium fondu comme décrit précédemment pour la préparation de la solution étalon de niobium. Dissoudre le produit fondu dans 50 mL de solution d'acide tartrique 1 M et selon la teneur présumée en niobium, transvaser la solution résultante sans filtrer, dans un flacon volumétrique de 100 ou 200 mL. Diluer la solution au trait de jauge avec de l'acide tartrique 1 M, mélanger et procéder à l'extraction puis au dosage subséquent du niobium, comme décrit précédemment.

REMARQUES

1. Les solutions contenant du niobium devraient être dans de l'acide tartrique 1 M au moins pour empêcher l'hydrolyse du niobium.
2. Étant donné que l'acide tartrique influe sur la formation du complexe niobium-thiocyanate (3), la préparation d'une autre solution étalon diluée de niobium dans l'acide tartrique 1 M et l'utilisation des parties aliquotes identiques de 1 mL pour l'étalonnage permettent de garder constante la concentration de l'acide tartrique pendant la formation et l'extraction du complexe de niobium. L'extraction et le dosage subséquent du niobium de la solution de prise sont effectués dans des conditions identiques.
3. Étant donné que le thiocyanate se polymérise et forme rapidement des produits de décomposition colorés en milieu fortement acide, le complexe de niobium devrait être extrait avec l'éther immédiatement ou quelques minutes après l'addition de thiocyanate d'ammonium (1,3).
4. La dilution de la couche organique du thiocyanate de niobium avec un volume égal d'acétone stabilise l'extrait, probablement en inhibant la polymérisation de l'acide thiocyanique extrait en même temps. L'absorbance de la solution résultante de thiocyanate de niobium dans le mélange éther-acétone reste constante pendant 20 h au moins (1).
5. Il est en général recommandé de décomposer la prise par les acides plutôt que par fusion. Cette méthode est plus rapide et permet d'employer une plus grande prise lorsque la teneur en niobium est faible; il est à noter également que l'acide fluorhydrique employé élimine la silice de la solution et convertit tout le niobium sous une forme réactive (2,5). Si nécessaire, cette méthode permet de décomposer convenablement jusqu'à 5 g d'échantillon. Les minéraux sulfurés comme la pyrite et la molybdénite ne sont pas décomposés par le traitement acide et, par conséquent, la solution résultante est moins contaminée par le fer et le molybdène qui créent des interférences dans le dosage du niobium lorsqu'ils sont présents en grandes quantités (2).
6. Ne pas faire fumer ou évaporer la solution à sec à ce stade, pour éviter la formation

possible de composés de niobium qui ne sont pas facilement dissous de nouveau dans une solution d'acide tartrique.

7. Il n'est généralement pas nécessaire de filtrer la solution sauf en présence de grandes quantités de produits insolubles finement divisés.
8. Des échantillons contenant plus de 2 % de niobium peuvent être analysés avec une précision raisonnable en diluant la solution de prise initiale à un plus grand volume ou en diluant une partie aliquote convenable de la solution à un volume approprié avec de l'acide tartrique 1 M.
9. Si la prise contient une quantité appréciable de tantale, le dosage du niobium dans la solution de prise d'acide tartrique devrait être effectué sans délai. Il se produit une hydrolyse partielle du tantale lorsqu'on laisse reposer la solution. Il en résulte de faibles résultats pour le niobium, par suite de la coprécipitation du niobium avec l'oxyde de tantale hydraté colloïdal (4).
10. La présence d'une quantité excessive de molybdène dans la partie aliquote analysée est indiquée par la coloration ambre de l'extrait.

CALCUL

$\% Nb_2O_3 = 1{,}431 \times \% Nb$

RÉFÉRENCES

1. Ward, F.N. et Marranzino, A.P. "Field determination of microgram quantities of niobium in rocks"; Anal Chem 27:1325-1328; 1955.

2. Faye, F.H. "Decomposition of niobium-bearing ores and rocks: Some aspects of determination of niobium by thiocyanate"; Chem Can 10:90-96; 1958.

3. Lauw-Zechta, A.B.H., Lord, Jr., S.S. et Hume, D.N. "Colorimetric determination of niobium using thiocyanate"; Anal Chem 24: 1169-1175; 1952.

4. Bukhsh, M.N. et Hume, D.N. "Colorimetric determination of niobium in the presence of tantalum"; ibid 27:116-118; 1955.

5. Crouthamel, C.E., Hjelte, B.E. et Johnson, C.E. "Thiocyanate spectrophotometric analysis of titanium, vanadium et niobium"; ibid 27:507-513; 1955.

DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES MINERAIS ET LES CONCENTRÉS DE FER PAR LA MÉTHODE AU BLEU DE MOLYBDÈNE

PRINCIPE

On dose le phosphore par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance à 725 nm du complexe réduit bleu de l'nétéropolyacide phosphomolybdique formé dans un milieu d'acide perchlorique 0,35 M-molybdate de sodium 0,01 M en présence d'acide ascorbique jouant le rôle de réducteur (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par l'acide chlorhydrique, ainsi que l'acide nitrique qui transforment le phosphore en orthophosphate. La silice est déshydratée par évaporation avec l'acide perchlorique et elle est éliminée de la matière insoluble dans les acides par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium. Le résidu résultant est fondu avec du carbonate de sodium pour transformer les phosphates réfractaires de titane et de zirconium en phosphate de sodium soluble et le produit de fusion est dissous dans le filtrat initial. On dose le phosphore de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

L'arsenic, le silicium et le germanium interfèrent pendant la formation du complexe car ils forment des composés réduits bleus des hétéropolyacides molybdiques (2,3). On évite l'interférence due à l'arsenic, ainsi qu'au germanium s'il y en a, en les volatilisant sous forme de bromure dans un milieu d'acide bromhydrique-acide perchlorique. La silice est séparée par déshydratation par l'acide perchlorique puis elle est éliminée de la matière insoluble dans les acides en la volatilisant sous forme de tétrafluorure (1).

L'aluminium, le cadmium, le cuivre (II), le cobalt (II), le calcium, le magnésium, le fer (II), le manganèse (II), le zinc, le bismuth et le plomb n'interfèrent pas (2,3). On évite l'interférence due au fer (III) et au chrome (VI) en les réduisant respectivement à l'état divalent et trivalent avec du métabisulfite de sodium avant la formation du complexe (1). On peut empêcher l'interférence causée par les ions colorés (chrome (III), cobalt et nickel) en utilisant une partie aliquote identique de la solution échantillon qui ne soit pas traitée au molybdate de sodium, comme solution de référence.

De grandes quantités de zirconium et d'étain interfèrent en raison de la formation de phosphates insolubles (4). La précipitation du titane sous forme de phosphate peut être empêchée en ajoutant de l'acide sulfurique au cours de la décomposition de l'échantillon. L'étain et l'antimoine présents peuvent aussi être éliminées sous forme de bromures volatiles pendant l'élimination de l'arsenic (1). Le tungstène qui interfère en formant un composé hétéropole avec le phosphore (3), et le zirconium ne sont généralement pas présents dans les minerais de fer. Le vanadium peut interférer (3).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons qui contiennent de 0,001 à 1 % environ de phosphore mais les matières qui renferment de plus fortes concentrations peuvent aussi être analysées avec un précision suffisante.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE PHOSPHORE à 0,1 mg/mL. Dissoudre 0,2292 g de phosphate disodique anhydre (Na_2HPO_4), séché à 105°C pendant 1-2 h, dans de l'eau (Remarque 1), puis diluer la solution à 500 mL et la conserver dans un flacon en plastique. Préparer une solution à 10 µg/mL en diluant 20 mL de cette solution mère à 200 mL avec de l'eau. Préparer la solution diluée frafche selon les besoins.

SOLUTION DE BISMUTH à 0,25 % m/v. Dissoudre 4,25 g de sulfate de bismuth (Remarque 2) en la chauffant avec 280 mL d'acide sulfurique à 50 %. Laisser refroidir la solution résultante à la température ambiante, la transvaser dans un flacon

volumétrique de 1 L, la diluer à environ 990 mL avec de l'eau et mélanger bien. Laisser à nouveau refroidir la solution à la température ambiante et la diluer au volume avec de l'eau.

SOLUTION DE MOLYBDATE DE SODIUM à 2 % *m/V*. Dissoudre 10 g de molybdate de sodium dihydraté ($Na_2MoO_4.2H_2O$) dans de l'eau et diluer la solution à 500 mL. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

PEROXYDE D'HYDROGÈNE à 3 % *m/V*. Diluer 10 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE à 0,2 % *m/V*. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE MÉTABISULFATE DE SODIUM à 15 % *m/V*. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 10 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Placer 3 mL d'acide perchlorique concentré dans sept béchers de 100 mL, puis à l'aide d'une burette, ajouter aux six derniers béchers respectivement 1; 2,5; 5; 20; 15 et 20 mL de solution diluée de phosphore à 10 µg/mL. Le contenu du premier bécher constitue le blanc de réactif. Ajouter 5 mL d'acide bromhydrique concentré dans chaque bécher, chauffer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique, puis laisser refroidir à la température ambiante. Transvaser chaque solution dans un flacon volumétrique de 100 mL et la diluer à environ 50 mL avec de l'eau. Ajouter 10 mL de solution de métabisulfite de sodium à 15 %, mélanger bien la solution et placer le flacon dans un bain-marie bouillant pendant 5 min. Enlever le flacon, ajouter 10 mL de solution de bismuth à 0,25 % et laisser refroidir la solution à 30-35°C dans un bain d'eau froide. Sans laisser la solution toucher les parois intérieures du col du flacon, ajouter 10 mL de solution de molybdate de sodium à 2 % à chacune des solutions résultantes, puis ajouter immédiatement 10 mL de solution d'acide ascorbique à 0,2 %. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau, mélanger et laisser reposer pendant 25 min pour s'assurer de la formation complète du complexe. Mesurer l'absorbance de chacune des trois solutions à plus faible teneur en phosphore à 725 nm en utilisant la solution de blanc comme solution de référence, à l'aide de cuves de 40 mm. Mesurer de la même façon l'absorbance de chacune de 5 solutions à plus forte teneur en phosphore, à l'aide des cuves de 10 mm. Tracer la courbe de la teneur en phosphore en microgrammes en fonction de l'absorbance pour chaque série de mesures.

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode, on utilise un blanc de réactif en parallèle avec les échantillons.

Selon la teneur prévue en phosphore, placer 0,5 à 1 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 400 mL et l'humidifier avec environ 5 mL d'eau. Ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et faire chauffer le mélange à feu doux sans le faire bouillir jusqu'à décomposition complète de la matière soluble dans les acides. Ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré, 25 mL d'acide perchlorique concentré et 1 mL d'acide sulfurique à 50 % (Remarque 3), puis enlever partiellement le couvercle du bécher et chauffer la solution jusqu'aux fumées denses d'acide perchlorique. Couvrir le bécher et continuer de faire fumer la solution pendant environ 10 min. Laisser refroidir la solution à la température ambiante, puis ajouter 25 mL d'acide chlorhydrique concentré et 20 mL environ d'eau, puis chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Filtrer (papier Whatman n° 40) la solution résultante dans un bécher de 500 mL, transférer le résidu quantitativement sur le papier filtre et laver bien le bécher avec de l'eau chaude. Laver le papier et le résidu quatre fois avec de l'acide chlorhydrique à 10 % (Remarque 4), puis les laver avec de l'eau chaude.

Placer le papier contenant le résidu dans un creuset en platine de 30 mL, brûler le papier à basse température et calciner le résidu à 800-900°C. Laisser refroidir le creuset et ajouter

5 gouttes d'acide sulfurique à 50 % et 5 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer le mélange à feu doux pour décomposer le résidu, puis faire évaporer la solution à sec pour enlever la silice et l'acide sulfurique en excès. Ajouter 2 g de carbonate de sodium au résidu, couvrir le creuset et faire fondre le mélange à 900-1 000°C jusqu'à obtention d'un produit de fusion clair. Laisser refroidir le creuset et le couvercle, puis les placer dans le bécher couvert contenant le filtrat initial. Lorsque le produit de fusion est dissous, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés avec de l'eau. Faire évaporer la solution résultante à environ 150 mL et la refroidir à la température ambiante. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 200 mL et la diluer au volume avec de l'eau.

Transvaser des parties aliquotes identiques convenables (jusqu'à 20 mL) des solutions échantillons et de blanc dans des béchers de 150 mL et ajouter suffisamment d'acide perchlorique concentré à chaque solution pour qu'il y en ait environ 3 mL. Ajouter 5 mL d'acide bromhydrique concentré, chauffer les solutions jusqu'aux fumées intenses d'acide perchlorique, puis ajouter 30 mL d'eau et chauffer pour dissoudre les sels (Remarque 5). Transvaser les solutions dans des flacons volumétriques de 100 mL, les diluer à environ 50 mL avec de l'eau et procéder à la formation du complexe d'acide phosphomolybdique réduit bleu et à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus (Remarque 6), en utilisant des cuves de 10 ou 40 mm selon les besoins. Déterminer la teneur en phosphore de la partie aliquote en se référant à la courbe d'étalonnage appropriée.

REMARQUES

1. Toute la verrerie devrait être nettoyée à l'acide chlorhydrique concentré chaud puis lavés à l'eau pour enlever les composés contenant du phosphore.
2. On peut utiliser le bismuth métallique si l'on ne dispose pas de sulfate de bismuth.
3. L'acide sulfurique empêche la précipitation du phosphate de titane ou des produits d'hydrolyse pendant la phase d'évaporation de la solution aux fumées d'acide perchlorique.
4. Il peut se produire une déflagration pendant le brûlage du papier et du résidu si l'on n'enlève pas par lavage les perchlorates.
5. Si une partie du manganèse s'est séparée sous forme de dioxyde, ajouter goutte à goutte suffisamment de peroxyde d'hydrogène à 3 % pour dissoudre le précipité brun, puis faire bouillir la solution pendant environ 5 min pour éliminer l'excès de peroxyde d'hydrogène.
6. Si l'échantillon contient une grande quantité d'ions colorés (nickel, cobalt ou chrome), il faut utiliser comme solution de référence une seconde partie aliquote identique de la solution échantillon, non traitée, à la solution de molybdate de sodium.

CALCUL

$\% P_2O_5 = 2{,}291 \times \% P$

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut servir au dosage du phosphore dans les sols si l'on utilise de l'acide fluorhydrique au cours de l'étape de décomposition.

RÉFÉRENCES

1. International Organization for Standardization Technical Committee 102 Sub-Committee 2. "Determination of phosphorus content - molybdenum blue spectrophotometric method" (DP 4687); Document ISO/TC 102 N 209E; 1977.

2. Lueck, C.H. et Boltz, D.F. "Spectrophotometric study of modified heteropoly blue method for phosphorus"; Anal Chem 28:1168-1171; 1956.

3. Boltz, D.F. "Colorimetric determination of nonmetals"; New York: Interscience; 32-33; 1958.

4. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis (2nd ed); New York, Wiley; 694; 1953.

DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES MINERAIS ET CONCENTRÉS DE FER ET LES MINERAIS DE MOLYBDÈNE ET DE TUNGSTÈNE ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE D'EXTRACTION À L'ALCOOL ISOAMYLIQUE DE L'ACIDE PHOSPHOVANADOMOLYBDIQUE

PRINCIPE

Cette méthode (1) est basée sur celle de Elwell et Wilson (2); elle suppose la formation de l'acide phosphovanadomolybdique dans un milieu d'acide nitrique 1 M vanadate d'ammonium 0,005 M - molybdate d'ammonium 0,01 M, suivie de l'extraction de l'hétéropoly complexe mixte jaune avec l'alcool isoamylique. Le phosphore est dosé par mesure spectrophotométrique à 425 nm, de l'absorbance de l'extrait jaune.

GÉNÉRALITÉS

Les minerais et concentrés de fer sont décomposés par l'acide chlorhydrique et la solution est traitée par l'acide nitrique pour transformer le phosphore en orthophosphate. La silice est déshydratée par évaporation avec l'acide perchlorique et enlevée de la matière insoluble dans les acides en dernier lieu par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium. Le résidu résultant est fondu avec du carbonate de sodium pour transformer les phosphates réfractaires de titane et zirconium en phosphates solubles. Le produit fondu est traité par digestion dans l'eau et les oxydes hydratés des éléments susmentionnés sont éliminés par filtration. Le phosphore résiduel du filtrat est ensuite co-précipité sous forme de phosphate ferrique avec l'oxyde ferrique hydraté, et la solutions obtenue.

Après la décomposition des minerais et des produits de traitement de molybdène et de tungstène avec les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique la séparation du phosphore, d'avec le molybdène et le tungstène par précipitation sous forme de phosphate ammoniacal de magnésium et après la dissolution du précipité dans l'acide nitrique dilué, tel qu'indiqué dans la méthode de dosage du phosphore par volumétrie - alcalimétrie (mode opératoire B, p 526, Remarque 27), et on dose le phosphore de la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

De grandes quantités de bismuth, de thorium, d'acide chlorhydrique et fluorhydrique créent des interférences dans la formation de l'acide phosphovanadomolybdique en inhibant la formation du complexe; le tungstène interfère en formant un hétéropolyacide avec le phosphore; le titane, le zirconium et l'étain interfèrent en formant des phosphates insolubles. L'arsenic, le silicium, et le germanium causent des interférences en formant un hétéropolyacide-vanadomolybdique similaire ou des hétéropolymolybdates. Le fer (II) et les sulfures interfèrent en réduisant l'acide phosphovanadomolybdique ou l'excès de molybdate en molybdène bleu (3-5).

On élimine l'interférence due au fer (II) en l'oxydant en fer trivalent avec de l'acide nitrique pendant la décomposition de l'échantillon. La silice est éliminée par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium; les acides chlorhydrique et fluorhydrique et les composés de soufre (c'est-à-dire les sulfures) sont éliminés ou détruits par évaporation avec les acides perchlorique ou sulfurique. Il est possible d'éviter l'interférence due au germanium, à l'étain et aux grandes quantités d'arsenic en provoquant la volatilisation de ces éléments sous forme de bromures à partir d'un milieu d'acide bromhydrique - perchlorique ou bromhydrique - sulfurique.

Les éléments qui donnent des phosphates insolubles (titane, zirconium et thorium) et divers autres qui peuvent se retrouver dans le résidu insoluble dans les acides (niobium et tantale) sont séparés du phosphore sous forme d'oxydes hydratés, après fusion du résidu avec du carbonate de sodium et digestion du produit fondu dans l'eau. Le phosphore est séparé du molybdène et du tungstène et de divers autres éléments qui peuvent se retrouver dans les minerais et les produits de traitement de molybdène et de tungstène (l'étain, le titane, le vanadium, le chrome, le bismuth, le sélénium, le tellure et le zirconium

par exemple) par précipitation sous forme de phosphate ammoniacal de magnésium à partir d'un milieu de tartrate ammoniacal (5,6).

La présence de chrome (VI) au cours de la formation du complexe, conduit à de faibles résultats pour le dosage du phosphore. On évite cette interférence en réduisant cet ion à l'état trivalent avec du sulfite de sodium avant la formation du complexe (2). L'extraction élimine l'interférence due au chrome (III) et à d'autres ions colorés [nickel, cobalt, cuivre et fer (III)] (2). Des quantités allant jusqu'à 1 mg environ de thorium et 1 mg d'arsenic et jusqu'à 0,25 mg de zirconium, 5 mg de titane et 20 mg de bismuth respectivement, peuvent être présents pendant la formation du complexe sans provoquer d'erreur appréciable dans le résultat du dosage du phosphore (2-4). Des quantités atteignant au moins 50 mg d'aluminium, de baryum, de berryllium, de cadmium, de calcium, de magnésium, de manganèse (II), de mercure (II), d'uranium (VI), de zinc, de plomb, d'argent, de molybdate, de silicate, de séléniate et de métaux alcalins ne créent pas d'interférences (3).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique à des échantillons contenant de 0,002 à 2 % environ de phosphore.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE PHOSPHORE à 50 µg/mL. Dissoudre 0,2292 g de phosphate disodique anhydre (Na_2HPO_4) (séché à 105°C pendant 1-2 heures) dans 200 mL d'eau environ, ajouter 100 mL d'acide nitrique à 20 % et diluer à 1 L avec de l'eau (Remarque 1).

SOLUTION DE VANADATE D'AMMONIUM - MOLYBDATE D'AMMONIUM à 0,2 % et 4 % *m/V*, respectivement. Dissoudre 2 g de métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) dans 300 mL d'eau environ et ajouter 140 mL d'acide nitrique concentré. Dissoudre 40 g de molybdate d'ammonium tétrahydraté [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$] dans environ 400 mL d'eau puis mélanger les deux solutions. Transvaser la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 1 L et diluer au volume avec de l'eau. Préparer une nouvelle solution tous les 3 jours.

SOLUTION DE FER (III) à 3 % *m/V*. Dissoudre 15 g de fer métallique très pur (exempt de phosphore) dans 100 mL d'acide chlorhydrique concentré, ajouter plusieurs gouttes d'acide nitrique concentré pour oxyder le fer ferreux présent, refroidir et diluer la solution à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE SULFITE DE SODIUM à 10 % *m/V*. (Solution fraîchement préparée).

ACIDE NITRIQUE à 50 % et 20 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 % et 30 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 3 % *V/V*.

ALCOOL ISOAMYLIQUE. Qualité Reagent A.C.S.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Ajouter 10 mL de solution de fer (III) à 3 % (Remarque 2) et 20 mL d'acide nitrique à 50 % à 7 Erlenmeyers de 300 mL; puis à l'aide d'une burette, transférer dans les 6 derniers Erlenmeyers à 50 µg/mL. Le contenu du premier Erlenmeyer constitue le blanc. Ajouter 7 mL d'acide perchlorique concentré à chacun des Erlenmeyers, évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique et laisser fumer pendant 5 min environ. Refroidir, ajouter 30 mL d'eau pour dissoudre les sels puis transférer 10 mL de solution de sulfite de sodium à 10 % et faire bouillir la solution pendant 10 min environ ou jusqu'à ce que tout l'anhydrique sulfureux formé soit chassé. Ajouter 8 mL d'acide nitrique à 20 %, faire bouillir la solution pendant trois autres minutes (Remarque 3) puis éloigner l'Erlenmeyer de la source de chaleur. Ajouter 25 mL de solution de vanadate d'ammonium à 0,2 % - molybdate d'ammonium à 4 % aux solutions chaudes, et refroidir jusqu'à 15-20°C dans un bain d'eau.

Transvaser les solutions obtenues dans des entonnoirs à décantation de 250 mL et diluer à environ 60 mL avec de l'eau. À l'aide d'une pipette, transférer 50 mL d'alcool isoamylique dans chaque entonnoir, boucher et agiter pendant 2 min. Attendre quelques minutes pour permettre aux phases de se séparer, puis soutirer et jeter la couche aqueuse inférieure. Ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 3 % à chaque ampoule et agiter 15 s (Remarque 4). Laisser les phases se séparer puis soutirer et jeter la couche aqueuse et environ 3-5 mL de la couche d'alcool. Transférer une partie des extraits d'alcool isoamylique dans des tubes à centrifuger de 15 mL et centrifuger pendant 30 s (Remarque 5). Déterminer l'absorbance de chaque extrait (Remarque 6) à 425 nm, par comparaison avec l'alcool isoamylique comme solution de référence, en utilisant des cuves de 20 mm. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour chaque extrait de l'acide phosphovanadomolybdique en soustrayant les lectures faites avec l'extrait de blanc. Tracer la courbe de microgrammes de phosphore en fonction de l'absorbance.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, on utilise un blanc de réactif avec les solutions de prise.

Minerais et concentrés de fer

Placer 1 g d'échantillon en poudre dans un bécher de 250 mL et humidifier avec environ 5 mL d'eau. Couvrir le bécher et ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et chauffer à feu doux, sans faire bouillir jusqu'à décomposition complète des matières solubles dans les acides. Ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré et 7 mL d'acide perchlorique concentré, évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique et laisser fumer pendant 5 min pour déshydrater la silice. Refroidir, ajouter 30 mL d'eau, et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles (Remarque 7). Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un Erlenmeyer de 300 mL et transférer quantitativement le résidu sur le papier filtre. Laver deux fois le papier et le résidu avec une solution tiède d'acide chlorhydrique à 30 %, puis laver bien avec de l'eau chaude pour éliminer les perchlorates. Évaporer le filtrat et les solutions de lavage jusqu'à environ 25 mL.

Placer le papier et le résidu dans un creuset de 30 mL en platine, brûler le papier à basse température et calciner à environ 700°C. Refroidir le creuset et ajouter 2 mL d'acide perchlorique concentré et 5 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer à feux doux pour décomposer le résidu avec 1-3 g de carbonate de sodium, refroidir et transférer le creuset et le contenu dans un bécher de 250 mL. Ajouter 50 mL d'eau, chauffer à feu doux pour décomposer le produit fondu et pour dissoudre les sels solubles, puis enlever le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau chaude. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 250 mL et laver le filtre et le résidu avec de l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré au filtrat, faire bouillir la solution pendant quelques minutes pour chasser le dioxyde de carbone, refroidir et ajouter 1 mL de solution de fer (III) à 3 %. Neutraliser approximativement la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium concentrée pour précipiter l'hydroxyde de fer et le phosphate ferrique et ajouter environ 1 mL en excès. Faire bouillir la solution obtenue pendant 1 min environ pour coaguler le précipité, puis filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) et rincer le bécher, le papier et le précipité quelques fois avec de l'eau chaude. Jeter le filtrat. Dissoudre le précipité en utilisant 10 mL d'une solution tiède d'acide chlorhydrique à 50 % et rincer soigneusement le papier avec de l'eau chaude. Recueillir la solution dans le bécher ayant servi à la précipitation et jeter le papier. Ajouter la solution obtenue au filtrat initial (Remarque 8).

Si l'échantillon contient environ 10 mg de phosphore ou moins, évaporer les solutions de blanc et de prise jusqu'aux fumées d'acide perchlorique et laisser fumer pendant 5 min. Ajouter 30 mL d'eau pour dissoudre les sels, puis procéder au traitement au sulfite de sodium, à la formation et à l'extraction de l'acide phosphovanadomolybdique et à la mesure subséquente de l'absorbance comme décrit précédemment. Corriger l'absorbance

obtenue pour l'extrait de prise en soustrayant la valeur obtenue pour l'extrait de blanc et déterminer la teneur en phosphore de l'extrait de prise en se reportant à la courbe d'étalonnage.

Si l'échantillon contient plus de 10 mg de phosphore, transvaser les solutions de prise et de blanc dans des flacons volumétriques de volumes appropriés (200-1 000 mL), et diluer au trait de jauge avec de l'eau. Transférer des parties aliquotes identiques de 25-100 mL de deux solutions dans des Erlenmeyers de 300 mL et ajouter 3-4 mL d'acide perchlorique concentré. Évaporer les solutions jusqu'aux fumées d'acide perchlorique et procéder à la formation du complexe, à l'extraction et au dosage subséquent du phosphore de la partie aliquote comme décrit précédemment.

Minerais de molybdène et de tungstène et leur produit de traitement

Après la décomposition d'une prise de 1 g avec les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique, la séparation du phosphore d'avec le molybdène et le tungstène par précipitation sous forme de phosphate ammoniacal de magnésium et la dissolution du précipité dans l'acide nitrique dilué, comme décrit dans la méthode de dosage du phosphore par volumétrie - alcalimétrie (mode opératoire B, p 526, Remarque 27), ajouter 7 mL d'acide perchlorique concentré et 10 mL de solution de fer (III) à 3 % (Remarque 9) aux solutions de blanc et de prise, ou selon la teneur présumée en phosphore, à des parties aliquotes convenables des solutions, comme décrit précédemment. Évaporer les solutions obtenues jusqu'aux fumées d'acide perchlorique, laisser fumer pendant 5 min, puis procéder au traitement au sulfite de sodium, à la formation et à l'extraction de l'acide phosphovanadomolybdique puis au dosage subséquent du phosphore comme décrit précédemment.

REMARQUES

1. Toute la verrerie devrait être lavée avec une solution chaude d'acide chlorhydrique concentré et rincée à l'eau pour éliminer tous les composés du phosphore.
2. Il est nécessaire d'ajouter du fer aux solutions employées pour le tracé de la courbe d'étalonnage pour compenser l'effet du fer contenu dans les échantillons de minerais et de concentrés de fer sur la formation et l'extraction de l'acide phosphovanadomolybdique. Dans une certaine mesure, de grandes quantités de fer créent des interférences dans cette méthode, par la suite de la formation du molybdate de fer (III) (2). Cependant, la teneur en fer de la prise ou de la partie aliquote analysée peut varier considérablement sans fausser de façon appréciable le résultat du dosage du phosphore.
3. On parvient à oxyder de nouveau tout fer ferreux produit pendant le traitement précédent au sulfite de sodium en faisant bouillir une nouvelle fois la solution après addition d'acide nitrique (2).
4. L'acide molybdique extrait en même temps est partiellement éliminé en lavant les extraits avec de l'acide sulfurique à 3 %.
5. Une autre possibilité serait de sécher les extraits par filtration à travers un épais tampon d'ouate dans un flacon volumétrique sec de 50 ou 100 mL.
6. Les mesures d'absorbances devraient être faites dans les 20-30 min suivant l'extraction. L'absorbance de l'extrait diminue lentement au repos en raison de la légère instabilité de l'acide phosphovanadomolybdique dans l'alcool isoamylique (9).
7. Si la prise contient une quantité appréciable de manganèse, tout le dioxyde de manganèse qui a peut être précipité pendant l'évaporation de la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique peut être dissous de nouveau à ce stade par addition de quelques cristaux de nitrite de sodium.
8. Si l'échantillon contient de l'étain, du germanium ou plus de 1 mg environ d'arsenic, procéder comme suit:

   Évaporer la solution jusqu'à 30 mL environ et ajouter 5-10 mL d'acide bromhydrique concentré. Évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique,

rincer les parois du récipient avec de l'eau, évaporer de nouveau jusqu'aux fumées, puis procéder tel que décrit.

L'antimoine est également volatilisé sous forme de bromure avec cette méthode.

9. La courbe d'étalonnage obtenue en employant l'extraction du phosphore sous forme d'acide phosphovanadomolybdique en présence de fer (Remarque 2) s'applique seulement au dosage du phosphore dans des matières contenant du fer. Par conséquent, afin d'utiliser la même courbe d'étalonnage pour le dosage du phosphore dans des minerais et des produits de traitement des minerais de molybdène et de tungstène, il faut qu'une solution de fer (III) équivalente à celle que comportent les solutions d'étalonnage, soit ajoutée à la solution de prise ou à une partie aliquote de la solution, avant la formation et l'extraction subséquente de l'acide phosphovanadomolybdique.

CALCUL

$\% P_2O_5 = 2,291 \times \% P$

AUTRES APPLICATIONS

La méthode décrite pour les minerais et les concentrés de fer peut servir au dosage du phosphore dans le fer et l'acier (2).

RÉFÉRENCES

1. American Society for Testing and Materials "Chemical analysis of metals"; sampling and analysis of metal-bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E278-67 T: 766-769; 1970.

2. Elwell, W.T. et Wilson, H.N. "The colorimetric determination of phosphorus in steel and copper-base alloys"; Analyst 81:136-143; 1956.

3. Kitson, R.E. et Mellon, M.G. "Colorimetric determination of phosphorus as molybdivanadophosphoric acid"; Ind Eng Chem Anal Ed 16:379-383; 1944.

4. Lindley, G. "The absorptiometric determination of phosphorus in irons and steels"; Anal Chim Acta 25:334-342; 1961.

5. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 694-710; 1953.

6. Référence 1 ci-dessus; Part 32:E31-67:97-98; 1970.

DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS SOLUBLES DANS LES ACIDES, DANS LE QUARTZITE, LE GRÈS, LE SABLE SILICEUX, LES ROCHES CARBONATÉES, L'ARGILE, LE SCHISTE ARGILEUX, LA BAUXITE ET LES ROCHES PHOSPHATÉES PAR LA MÉTHODE À L'ACIDE PHOSPHOVANADOMOLYBDIQUE

PRINCIPE

Cette méthode (1,2) est basée sur celle de Kitson et Mellon (3); elle suppose la formation du complexe hétéropolyacide mixte jaune phosphovanadomolybdique dans un milieu d'acide nitrique 0,8 M - vanadate d'ammonium 0,002 M - molybdate d'ammonium 0,008 M. On dose la phosphore par mesure spectrophotométrique, à 460 nm, de l'absorbance d'une solution de ce complexe.

GÉNÉRALITÉS

La prise est décomposée par les acides fluorhydrique et nitrique et la solution est évaporée à sec. Les sels sont dissous dans de l'acide nitrique dilué et le fluorure résiduel est ensuite complexé avec l'acide borique. Les matières insolubles dans les acides sont éliminées par filtration, calcinées et fondues avec du carbonate de sodium pour transformer les phosphates réfractaires (titane et zirconium) en phosphates solubles. Le produit fondu est traité par digestion dans l'eau, et les oxydes hydratés des éléments susmentionnés sont éliminés par filtration. Le filtrat est combiné au filtrat initial. On dose le phosphore dans la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

Du zirconium, du thorium et du titane en quantités importantes créent des interférences dans cette méthode, en raison de la formation de phosphates insolubles, mais ils peuvent se retrouver en quantités atteignant jusqu'à environ 0,25, 1 et 5 mg respectivement pendant la formation du complexe sans fausser de façon appréciable le résultat du dosage de phosphore (3,4). On évite l'interférence due aux ions colorés [chrome (III), chrome (VI), fer (III), cuivre (II), nickel et cobalt] en employant une partie aliquote identique de la solution de prise, non traitée avec le vanadate d'ammonium et le molybdate d'ammonium, comme solution de référence (2).

Les éléments et ions suivants en quantités allant jusqu'à 50 mg au moins n'interfèrent pas: aluminium, baryum, calcium, magnésium, manganèse (II), silicate, métaux alcalins, béryllium, cadmium, mercure (II), uranium (VI), zinc, plomb, argent, molybdate et séléniate (3). Le germanium et plus de 1 mg d'arsenic interfèrent, car ils forment un hétéropolyacide vanadomolybdique similaire ou des composés hétéropolymolybdates (5). Le tungstène interfère en formant un composé hétéropoly avec le phosphore; le cérium et l'étain précipitent sous forme de phosphates pendant la formation du complexe (3).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons contenant 0,01 % environ de phosphore ou plus.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE PHOSPHORE à 0,2 mg/mL. Dissoudre 0,4584 g de phosphate disodique anhydre (Na_2HPO_4) (séché à 105°C pendant 1-2 heures) dans l'eau (Remarque 1), diluer à 500 mL et conserver dans un flacon en plastique.

SOLUTION DE VANADATE D'AMMONIUM à 0,25 % *m/V*. Dissoudre 2,5 g de métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) dans environ 500 mL d'eau et ajouter 20 mL d'acide nitrique concentré. Laisser la solution obtenue reposer une nuit, filtrer si nécessaire et diluer à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION DE MOLYBDATE D'AMMONIUM à 5 % *m/V*. Dissoudre 50 g de molybdate d'ammonium tétrahydraté [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$)] dans 500 mL environ d'eau tiède. Laisser reposer la solution obtenue pendant une nuit, filtrer si nécessaire, diluer à 1 L avec de l'eau et conserver dans un flacon en plastique.

SOLUTION D'ACIDE BORIQUE à 5 % *m/V*. Dissoudre 50 g de réactif dans environ 800 mL d'eau chaude, refroidir et diluer 1 L.

ACIDE NITRIQUE à 50 % *m/V*. Faire bouillir la solution pour éliminer les oxydes d'azote.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser 5 mL d'acide nitrique concentré, incolore dans 8 flacons volumétriques de 100 mL; puis, à l'aide d'une burette, ajouter aux 7 dernières 0,5, 1, 2, 4, 6, 8 et 10 mL respectivement de la solution étalon de phosphore à 0,2 mg/mL. Le contenu de chaque flacon à environ 50 mL avec de l'eau, ajouter 10 mL de solution de vanadate d'ammonium à 0,25 % et mélanger bien. Ajouter 20 mL de solution de molybdate d'ammonium à 5 %, compléter au volume avec de l'eau, mélanger bien et laisser les solutions reposer à la température ambiante pendant environ 30 min (Remarque 2). Déterminer l'absorbance de chaque solution d'acide phosphovanadomolybdique, à 460 nm (Remarque 3), par comparaison avec le blanc comme solution de référence, en utilisant des cuves de 20 mm. Tracer la courbe de microgrammes de phosphore en fonction de l'absorbance.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, on utilise un blanc de réactif avec les échantillons.

Roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, quartzite, grès, sables siliceux, roches carbonatées, argile, schiste argileux et bauxite

Placer 1 g d'échantillon en poudre (Remarque 4) dans une capsule de 100 mL en platine et humidifier avec environ 5 mL d'eau. Couvrir la capsule et ajouter lentement 10 mL d'acide nitrique concentré par petites portions, jusqu'à la décomposition complète des carbonates. Retirer le couvercle, ajouter 10 mL d'acide fluorhydrique concentré, mélanger en tournant, puis évaporer lentement la solution à sec (Remarque 5). Refroidir, rincer les parois de la capsule avec une petite quantité d'eau, ajouter des volumes de 5 mL d'acide nitrique et fluorhydrique concentrés, et évaporer de nouveau la solution à sec. Ajouter 20 mL d'acide nitrique à 50 %, évaporer la solution à sec et chauffer le résidu obtenu (Remarque 5) pendant 30 min environ pour chasser les fluorures volatiles. Refroidir, ajouter 20 mL d'acide nitrique à 50 % exempt d'oxydes d'azote, et 10 mL de solution d'acide borique à 5 %. Placer un couvercle en plastique ou en Téflon sur le creuset et traiter le contenu par digestion dans un bain-marie jusqu'à ce que la dissolution de la matière solide semble complète (Remarque 6). Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un flacon volumétrique de 100 mL, transférer quantitativement le résidu (Remarque 7) sur le papier filtre et laver la capsule et le papier plusieurs fois avec de l'eau contenant quelques gouttes d'acide nitrique concentré.

Transférer le papier et le résidu dans un creuset de 30 mL en platine, brûler le papier à basse température et calciner à 700°C environ. Faire fondre le résidu avec 0,5 g de carbonate de sodium, refroidir et transférer le creuset dans un bécher de 250 mL. Ajouter environ 50 mL d'eau, chauffer à feu doux pour décomposer le produit fondu et pour dissoudre les sels solubles, retirer ensuite le creuset après l'avoir rincé bien avec de l'eau chaude. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 250 mL et rincer bien le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu. Neutraliser approximativement le filtrat avec de l'acide nitrique concentré, ajouter 2 ou 3 gouttes en excès et évaporer la solution jusqu'à environ 10 mL. Ajouter la solution obtenue au filtrat initial et diluer la solution combinée au trait de jauge avec de l'eau.

Dans les flacons volumétriques de 100 mL, transvaser 2 parties aliquotes identiques de 10-40 mL chacune des solutions de blanc et d'échantillon, selon la teneur présumée en phosphore et ajouter suffisamment d'acide nitrique concentré incolore, afin que la teneur finale soit l'équivalent de 5 mL d'acide concentré. Diluer les solutions jusqu'à 50 mL environ avec de l'eau, puis, en omettant l'addition des solutions de vanadate d'ammonium et de molybdate d'ammonium dans une partie aliquote de chaque solution, procéder à la formation du complexe, comme décrit

précédemment. Mesurer l'absorbance des solutions de blanc et de prise par comparaison avec les solutions correspondantes auxquelles le vanadate d'ammonium et le molybdate d'ammonium n'ont pas été ajoutés. Corriger l'absorbance de la solution de prise en soustrayant la valeur obtenue pour le blanc, et déterminer la teneur en phosphore de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage.

Roches phosphatées

Décomposer 0,5 g d'échantillon en poudre (Remarques 4 et 7) par la méthode décrite précédemment. Diluer la solution combinée obtenue à 500 mL avec de l'eau puis transvaser 2 parties aliquotes de 10 mL de blanc et de solution de prise dans des flacons volumétriques de 100 mL et ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré. Diluer les solutions à environ 50 mL avec de l'eau, et procéder au dosage subséquent du phosphore tel que décrit précédemment.

REMARQUES

1. Toute la verrerie devrait être lavée avec une solution chaude d'acide chlorhydrique concentré et rincée à l'eau pour éliminer les composés de phosphore.
2. Étant donné que l'absorbance de la solution du complexe d'acide phosphovanadomolybdique varie dans une certaine mesure avec la température (4,6), il est recommandé de laisser reposer la solution pendant 30 min au moins à la température ambiante pour supprimer ou minimiser cet effet de la température. Le complexe se forme en 5 min environ et après un repos de 30 min à la température ambiante, il est stable pendant au moins 30 autres min (3).
3. Bien que le complexe acide phosphovanadomolybdique présente une bande d'absorption intense à 315 nm environ (7), on emploie une longueur d'onde de 460 nm pour la mesure spectrophotométrique afin de minimiser l'absorption de fond des réactifs (c'est-à-dire du vanadate d'ammonium et du molybdate d'ammonium), de l'ion ferrique et de certains autres ions colorés (cuivre et nickel) (2).
4. Si la prise comporte beaucoup de matériaux organiques (argile, schiste argileux et roches carbonatées par exemple), on devrait le calciner à 800-900°C pendant 30 min environ.
5. Il peut se produire une perte de phosphore, par volatilisation probablement, si le résidu résultant de l'évaporation à sec de la solution de prise est chauffé ou calciné à une température dépassant 250°C (2).
6. Le dioxyde de manganèse (un précipité brun) présent à ce stade peut être dissous de nouveau par addition de quelques cristaux de sulfite de sodium. Si la solution est trouble en raison de la présence d'oxydes hydratés de titane ou de zirconium, faire bouillir pendant quelques minutes pour produire un précipité filtrable.
7. En l'absence de résidu, ou en présence d'une faible quantité de résidu, omettre la calcination subséquente et la fusion. Un résidu blanc ne devrait pas être jeté, car il peut contenir des phosphates de titane ou de zirconium.

CALCUL

$\% P_2O_5 = 2,291 \times \% P$

RÉFÉRENCES

1. Maxwell, J.A. "Rock and mineral analysis"; New York, Interscience; 384-385; 392-393; 1968.

2. Baadsgaard, H. et Sandell, E.B. "Photometric determination of phosphorus in silicate rocks"; Anal Chim Acta 11:183-187; 1954.

3. Kitson, R.E. et Mellon, M.G. "Colorimetric determination of phosphorus as molybdivanadophosphoric acid"; Ind Eng Chem Anal Ed 16: 379-383; 1944.

4. Lindley, G. "The absorptiometric determination of phosphorus in irons and steels"; Anal Chim Acta 25:334-342; 1961.

5. Elwell, W.T. et Wilson, H.N. "The colorimetric determination of phosphorus in steel and copper-base alloys"; Analyst 81:136-143; 1956.

6. Murray, Jr., W.M. et Ashley, S.E.Q. "Determination of manganese, nickel and phosphorus in iron and steel"; Ind Eng Chem Anal Ed 10: 1-5; 1938.

7. Micnelsen, O.B. "Photometric determination of phosphorus as molybdovanadophosphoric acid"; Anal Chem 29:60-62; 1957.

DOSAGE DU SÉLÉNIUM DANS LES CONCENTRÉS DE CUIVRE, DE NICKEL, DE MOLYBDÈNE, DE PLOMB ET DE ZINC PAR LA MÉTHODE D'EXTRACTION À 3,3' DIAMINOBENZIDINE-TOLUÈNE APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION DU XANTHATE

PRINCIPE

Le sélénium est séparé des éléments de la matrice par extraction de son complexe de xanthate puis il est dosé spectrophotométriquement en mesurant l'absorbance à 420 nm du complexe jaune de sélénium (IV) - 3,3' diaminobenzidine-piasélénol après extraction du complexe dans le toluène à pH 6,75 ± 0,15 en présence d'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) et d'acide tartrique comme agents de complexation (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par l'acide nitrique en présence de chlorate de potassium qui joue le rôle d'oxydant, et par l'acide sulfurique, puis la solution est évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique. Le sélénium est réduit à l'état tétravalent par l'ion chlorure dans un milieu d'acide chlorhydrique 4 M en chauffant la solution, puis il est séparé des éléments de la matrice par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate éthylique dans un milieu d'acide chlorhydrique 4 M acide sulfurique 5 M. L'extrait est lavé avec de l'eau pour éliminer l'acide chlorhydrique co-extrait puis il est traité aux acides nitrique et perchlorique et la solution est évaporée aux fumées d'acide perchlorique. On dose le sélénium de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

Jusqu'à 30 mg environ de molybdène au niveau de 300 mg, jusqu'à 0,7 mg environ de cuivre au niveau de 170 mg et quelques microgrammes de fer, de nickel, de zinc et de plomb sont co-extraits sous forme de complexes de xanthate éthylique dans les conditions appliquées pour l'extraction du xanthate de sélénium. Le xanthate de cuivre est peu soluble dans le chloroforme et une partie du composé jaune insoluble dans le chloroforme et une partie du composé jaune insoluble peut être retenue dans la phase de chloroforme au cours de l'extraction, mais cela n'entraîne pas d'interférence au niveau de l'extraction du xanthate de sélénium. Aucun des éléments co-extraits ci-dessus n'interfère dans la formation du complexe (1). On évite l'interférence due au fer (III) et au cuivre (II), qui oxydent la diaminobenzidine, en les complexant avec l'EDTA avant la formation du complexe (2).

Le tellure (IV), l'or (III), le platine (IV) et le palladium (II) sont aussi co-extraits dans une certaine mesure sous forme de xanthates (3). Des quantités modérées (par exemple 500 µg) de tellure n'interfèrent pas, mais 500 µg d'or et de platine interfèrent en oxydant la diaminobenzidine, ce qui entraîne un faible résultat pour le sélénium. Le palladium (500 µg) entraîne aussi un faible résultat pour le sélénium car il forme un précipité blanc qui produit une émulsification de la phase du toluène. Cependant, l'or et le platine n'interfèrent pas s'il n'y en a pas plus de 100 µg et le palladium s'il n'y en a pas plus de 50 µg.

Jusqu'à 500 mg au moins de nickel, de zinc et de cuivre, 300 mg de molybdène, 50 mg de chrome, de bismuth et de manganèse, 25 mg de vanadium et 20 mg d'étain et d'arsenic peuvent se trouver dans l'échantillon sans que cela ne cause d'erreur dans le dosage du sélénium. La présence de plus de 5 mg d'antimoine entraîne un faible résultat pour le sélénium car il est en partie co-extrait sous forme de complexe chloré d'antimoine (V) à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique 4 M (3). Il en résulte la formation d'un composé insoluble lorsque l'extrait est traité aux acides nitrique et perchlorique et la solution est ensuite évaporée aux fumées d'acide perchlorique pour éliminer l'acide nitrique (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant de 0,0001 à 0,25 % environ de sélénium.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE SÉLÉNIUM à 0,1 mg/mL. Dissoudre 0,1000 g de sélénium métallique pur en le chauffant à feu doux avec 25 mL d'acide nitrique concentré, puis laisser refroidir la solution et la diluer à 1 L avec de l'eau. Préparer une solution à 10 µg/mL en diluant 10 mL de cette solution mère à 100 mL avec de l'eau. Préparer la solution diluée fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE TÉTRAHYDROCHLORURE DE 3,3' DIAMINOBENZIDINE à 0,2 % *m/V*. Préparer la solution juste avant de l'utiliser (Remarque 1).

SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE 4 M-ACIDE SULFURIQUE 5 M. Ajouter 280 mL d'acide sulfurique concentré (lentement, et tout en remuant) à environ 350 mL d'eau. Laisser la solution refroidir à la température ambiante, puis ajouter suffisamment de solution de permanganate de potassium à 0,5 % pour oxyder toutes les impuretés réductrices présentes. Ajouter 340 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE à 20 % *m/V*.

SOLUTION DE SEL DISODIQUE D'EDTA à 4 % *m/V*.

ACIDE FORMIQUE à 10 % *V/V*.

SOLUTION DE XANTHATE ÉTHYLIQUE DE POTASSIUM à 20 % *m/V*. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE BROME à 20 % *V/V* dans du tétrachlorure de carbone.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 50 % *V/V*.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 25 % *m/V*.

ACIDE NITRIQUE à 50 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

ACIDE PERCHLORIQUE à 5 % *V/V*.

TOLUÈNE de qualité Reagent A.C.S.

CHLOROFORME de qualité Reagent A.C.S.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser des portions de 2 mL d'acide perchlorique concentré dans sept bécners de 100 mL: puis, à l'aide d'une burette, ajouter dans les six derniers, respectivement 0,5; 1; 2,5; 5; 7,5 et 10 mL de solution étalon diluée de sélénium à 10 µg/mL. Le contenu du premier bécher constitue le blanc de réactif. À l'exception du blanc, faire évaporer chaque solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique (Remarque 2), puis rincer les parois des béchers avec de l'eau et faire évaporer à nouveau les solutions jusqu'aux fumées d'acide perchlorique pour s'assurer de l'élimination complète de l'acide nitrique. Laisser refroidir les solutions à la température ambiante, puis ajouter 1 mL de solution d'acide tartrique à 20 %, 5 mL de solution d'EDTA à 4 % et 2 mL d'acide formique à 10 % dans chaque bécher et diluer les solutions à environ 25 mL avec de l'eau. À l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH de chaque solution à 1,25 ±0,05 avec de l'hydroxyde d'ammonium à 50 %. Ajouter 5 mL de solution de 3-3' diaminobenzidine à 0,2 % fraîchement préparée, bien mélanger les solutions et les laisser reposer pendant 45 min pour s'assurer de la formation complète des complexes. Ajuster le pH de chaque solution résultante à 6,75 ± 0,15 avec de l'hydroxyde d'ammonium à 50 % et de l'acide perchlorique à 5 % si nécessaire (Remarque 3).

Transvaser les solutions dans des entonnoirs de décantation de 125 mL marquées à 50 mL et les diluer au niveau avec de l'eau. À l'aide d'une pipette, ajouter 20 mL de toluène dans chaque entonnoir, puis les fermer et les agiter pendant 2 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer et jeter la couche aqueuse inférieure. Soutirer les couches de toluène dans des tubes à contrifuger secs de 40 mL et procéder à la centrifugation pendant 1 min. Mesurer l'absorbance de l'extrait de blanc et de chacun des 4 extraits à plus faible teneur en sélénium (Remarque 4) à 420 nm en prenant la solution de toluène comme référence,

et en utilisant des cuves de 40 mm. Mesurer l'absorbance de l'extrait de blanc et de chacun des 5 extraits à plus forte teneur en sélénium, en procédant de la même façon, et en utilisant des cuves de 20 mm. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour chaque extrait de sélénium-3,3' diaminobenzidine en soustrayant la valeur du blanc correspondante. Tracer la courbe de la teneur en sélénium en microgrammes en fonction de l'absorbance pour chaque série de mesures.

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode on utilise un blanc de réactif parallèlement aux échantillons.

Placer 0,2-0,5 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 5) contenant jusqu'à 0,5 mg environ de sélénium dans un bécher de 250 mL. Ajouter environ 2 g de chlorate de potassium, humidifier l'échantillon avec 5 mL environ d'eau, puis couvrir le bécher et ajouter avec précaution 20 mL d'acide nitrique concentré en petites portions. Chauffer le mélange à feu doux jusqu'à décomposition de l'échantillon (Remarque 6), puis ajouter 30 mL d'acide sulfurique à 50 % et chauffer jusqu'à la fin de l'émission des oxydes d'azote. Enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire évaporer avec précaution la solution jusqu'à l'apparition des fumées d'anhydride sulfurique (Remarque 7). Laisser refroidir la solution et rincer les parois du bécher avec 10 mL d'acide nitrique concentré (Remarque 8). Couvrir le bécher, chauffer la solution jusqu'à l'arrêt de l'émission des oxydes d'azote, puis enlever le couvercle et faire évaporer la solution jusqu'à l'apparition des fumées d'anhydride sulfurique. Laisser refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire à nouveau évaporer la solution jusqu'à l'apparition des fumées d'anhydride sulfurique afin de s'assurer de l'élimination complète de l'acide nitrique. Laisser refroidir la solution à la température ambiante, ajouter 20 mL d'eau, puis mélanger la solution et ajouter 17 mL d'acide chlorhydrique concentré. Chauffer la solution jusqu'au point d'ébullition et la faire bouillir à petit feu pendant 10 minutes pour réduire le sélénium à l'état tétravalent. Laisser refroidir la solution à la température ambiante, puis à l'aide d'un papier filtre en fibre de verre (Remarque 9), la filtrer dans un entonnoir à décantation de 125 mL et laver trois fois le bécher avec une solution d'acide chlorhydrique 4 M-acide sulfurique 5 M d'un flacon-laveur en plastique. Laver le papier et le résidu quatre fois avec la solution d'acides puis les jeter.

Ajouter 10 mL de chloroforme aux solutions de blanc et échantillons, puis 1 mL de solution fraîchement préparée de xanthate éthylique de potassium à 20 %. Fermer chaque ampoule et l'agiter pendant 1 min. Laisser reposer au moins 5 min pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer la phase de chloroforme dans un entonnoir à décantation de 125 mL. Extraire la phase aqueuse deux nouvelles fois de la même façon avec des portions de 10 mL de chloroforme et de 1 et 0,5 mL de solution de xanthate, puis laver la phase aqueuse en l'agitant pendant environ 30 sec avec 5 mL de chloroforme. Ajouter 30 mL d'eau aux extraits combinés, boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer la phase de chloroforme dans un bécher de 150 mL. Ajouter 5 mL de chloroforme et 0,5 mL de solution de xanthate à la phase aqueuse, puis boucher l'ampoule et l'agiter pendant 1 min. Après séparation des couches, soutirer la couche de chloroforme dans le bécher contenant l'extrait initial. Laver la phase aqueuse deux fois en l'agitant pendant environ 30 sec à chaque fois avec 3 mL environ de chloroforme et verser les solutions de lavage dans le bécher contenant l'extrait. Ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50 % et 2 mL d'acide perchlorique concentré aux extraits combinés et chauffer le mélange au bain-marie pour éliminer le chloroforme. Couvrir le bécher, chauffer la solution jusqu'à la fin de l'émission des oxydes d'azote, puis enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique (Remarque 2). Laisser refroidir la solution et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Faire à nouveau évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique pour s'assurer de l'élimination complète de l'acide nitrique, puis

laisser refroidir à la température ambiante (Remarque 10).

Si l'échantillon contient 100 µg ou moins de sélénium, ajouter les volumes recommandés des solutions d'acide tartrique, d'EDTA et d'acide formique aux solutions échantillons et de blanc, puis procéder à l'ajustement du pH (Remarque 3) à la formation et à l'extraction du complexe de sélénium (IV) - 3,3' diaminobenzidine ainsi qu'à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus, en utilisant des cuves de 20 ou 40 mm selon les besoins. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour l'extrait d'échantillon en soustrayant celle que l'on a pour l'extrait de blanc et déterminer la teneur en sélénium de l'extrait d'échantillon par référence avec la courbe d'étalonnage appropriée.

Si l'échantillon contient plus de 100 µg de sélénium, ajouter 3 mL d'acide perchlorique concentré et 2,5 mL de solution d'acide tartrique à 20 % dans les solutions échantillons et de blanc, puis transvaser les solutions dans des flacons volumétriques de dimension appropriée (50 ou 100 mL) et les diluer au volume avec de l'eau. Transvaser une partie aliquote identique convenable (jusqu'à 20 mL) de chaque solution dans des béchers de 100 mL et, si nécessaire, ajouter suffisamment d'acide perchlorique concentré et de solution d'acide tartrique à 20 % pour que l'on ait respectivement 2 mL et 1 mL (Remarque 11). Ajouter les volumes recommandés des solutions d'EDTA et d'acide formique et procéder à l'ajustement du pH, à la formation du complexe et à la détermination de la teneur en sélénium de la partie aliquote comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. Il faut utiliser une solution fraîchement préparée de 3,3' diaminobenzidine pour la formation du complexe car les solutions aqueuses du réactif sont instables à la température ambiante et tournent rapidement au rouge sombre au repos (2).
2. Une évaporation prolongée aux fumées ou une évaporation de la solution à sec donnera un faible résultat pour le sélénium (4,5).
3. Si l'EDTA précipite pendant le temps nécessaire à la formation du complexe, il sera difficile d'ajuster le pH de la solution à 6,75 ± 0,15 tant que le précipité ne sera pas dissous. Dans ce cas, régler le pH à 7,25 ± 0,25 et faire tourner le bécher jusqu'à dissolution du précipité, puis amener le pH à la valeur recommandée avec de l'acide perchlorique à 5 % (1).
4. L'absorbance de l'extrait de toluène du complexe de sélénium-diaminobenzidine demeure constante pendant au moins 24 heures (2).
5. Il n'est pas recommandé d'utiliser de gros échantillons en raison de la teneur élevée en ions métalliques de la solution résultante. Il pourrait alors se produire la formation de sels sulfatés qui ne sont pas complètement solubles dans le milieu fortement acide d'acide chlorhydrique-acide sulfurique utilisé pour l'extraction du xanthate de sélénium.
6. Si du soufre élémentaire est toujours présent à ce stade, ajouter 1 ou 2 mL de solution de brome à 20 % dans le tétrachlorure de carbone et chauffer à feu doux jusqu'à l'élimination du brome et du tétrachlorure de carbone.
7. Une évaporation prolongée aux fumées de la solution entraîne une perte appréciable de sélénium par volatilisation. À ce stade et aux suivants, il faut arrêter l'évaporation de la solution dès l'apparition des fumées d'anhydride sulfurique. Il faut noter que c'est là la source principale d'erreur de la part de l'opérateur dans cette méthode (1).
8. On ajoute l'acide nitrique à ce stade pour s'assurer de la dissolution de tout le sélénium élémentaire qui peut s'être formé par réduction avec l'anhydride sulfureux ou le sulfure d'hydrogène au cours des étapes précédentes.
9. Il n'est pas recommandé de filtrer la solution avec du papier filtre ordinaire. Il se produit une dissolution d'une quantité suffisante de matière organique par la solution fortement acide pour entraîner une certaine réduction du sélénium à l'état élémentaire, en particulier si la solution reste au repos

pendant un certain temps avant l'extraction du xanthate de sélénium. Une certaine quantité de chlorure de plomb peut passer à travers le filtre mais cela ne crée pas d'interférence dans l'extraction du sélénium.

10. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de molybdène, il peut se former un composé insoluble blanc de molybdène lorsque la solution est évaporée aux fumées d'acide perchlorique. Dans ce cas, ajouter 5 mL environ d'eau, puis, goutte à goutte, suffisamment de solution d'hydroxyde de sodium à 25 % pour dissoudre le précipité. Selon la teneur en sélénium prévue de l'échantillon, ajouter les volumes recommandés des solutions d'acide tartrique, d'EDTA et d'acide formique, ajuster le pH des solutions résultantes à 1,25 ± 0,05 avec de l'acide perchlorique concentré et procéder comme décrit ou ajouter les volumes recommandés de solutions d'acide perchlorique et d'acide tartrique, puis transvaser la solution dans un flacon volumétrique de dimension appropriée et procéder comme décrit.

11. Le complexe de sélénium (IV) - 3,3' diaminobenzidine-piasélénol n'est pas complètement extrait dans le toluène dans les conditions envisagées (2). En conséquence, pour éviter les erreurs que causeraient les différences de teneur finale en sels de la phase aqueuse pendant l'extraction (qui influe sur le degré d'extraction) les concentrations d'acides perchlorique et tartrique dans la solution échantillon devraient être à peu près les mêmes que celles de ces acides dans les solutions utilisées pour l'étalonnage.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut s'appliquer au dosage du sélénium dans le cuivre métallique (1).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Spectrophotometric determination of selenium in concentrates and high-purity copper metal with 3,3-diaminobenzidine after separation by xanthate extraction"; Talanta 24:441-445; 1977.

2. Cheng, K.L. "Determination of traces of selenium: 3,3'-diaminobenzidine as selenium (IV) organic reagent"; Anal Chem 28:1738-1742; 1956.

3. Donaldson, E.M. "Chloroform extraction of metal ethyl xanthates from hydrochloric acid media"; Talanta 23:411-416; 1976.

4. Stanton, R.E. et MacDonald, A.J. "The determination of selenium in soils and sediments with 3,3'-diaminobenzidine"; Analyst 90:497-499; 1965.

5. Bock, R., Jacob, D., Mohamed, F. et Frankenfeld, K. "Determination of traces of selenium"; Z Anal Chem 200:81-134; 1964.

DOSAGE DU SILICIUM DANS LES MINERAIS DE FER PAR LA MÉTHODE AU BLEU DE MOLYBDÈNE

PRINCIPE

Cette méthode (1) est basée sur la formation du complexe jaune d'hétéropolyacide ß-silico-12-molybdique dans un milieu d'acide nitrique dilué et sur la réduction subséquente du complexe en complexe du bleu de molybdène par l'acide ascorbique dans un milieu d'acide sulfurique 0,8 M. Le silicium est dosé par mesure spectrophotométrique à 600 nm, de l'absorbance du complexe réduit bleu (1).

GÉNÉRALITIÉS

La prise est décomposée par fusion avec du tétraborate de sodium pour convertir la silice en monomère réactif, puis le produit fondu est dissous dans de l'acide nitrique dilué. On dose le silicium de la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

Le phosphore (V), l'arsenic (V) et le germanium forment des complexes hétéropolymolybdates jaunes semblables, dans les conditions de la formation du complexe jaune d'acide ß-silicomolybdique (2,3). L'interférence du phosphore et de l'arsenic est éliminée par destruction de ces complexes avec l'acide oxalique avant la réduction du complexe de silicium (4). Le germanium ne se rencontre normalement pas dans les minerais de fer et les petites teneurs possibles en divers autres éléments (manganèse, titane, zirconium, aluminium, cuivre et vanadium par exemple) ne créent pas d'interférences (3).

De grandes quantités d'agents oxydants (chrome (VI) et eau oxygénée) créent des interférences en empêchant la réduction du complexe jaune. L'eau oxygénée empêche également la formation du complexe jaune parce qu'elle réagit avec le molybdène en formant un complexe peroxy-molybdate jaune intense (2,3). Les agents réducteurs autres que l'acide ascorbique ne devraient pas être présents pendant ou après la formation du complexe jaune (2,3).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à des échantillons contenant près de 0,05 à 7,5 % de silicium, mais les matières à plus fortes concentrations peuvent être également analysées avec une précision acceptable.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE SILICIUM à 75 µg/mL. Placer 0,0802 g de silice pure en poudre (séchée à 150°C pendant 1 h) et 0,4 g d'oxyde ferrique (Fe_2O_3) en poudre de grande pureté, exempt de silicium, dans un creuset de 30 mL en platine avec 3 g de tétraborate de sodium anhydre préfondu. Ajouter 1 g de tétraborate de sodium et mélanger bien. Chauffer le mélange au-dessus d'une flamme nue pendant quelques minutes, puis à environ 1 100°C pendant 15 min approximativement ou jusqu'à l'obtention d'un produit fondu clair (Remarque 1). Enlever le couvercle, tourner le creuset pour répartir le produit fondu selon une couche mince sur la paroi interne et laisser refroidir le creuset et son contenu. Transférer le creuset et le convercle dans un bécher de 400 mL en Téflon (Remarque 2), ajouter 200 mL d'acide nitrique à 10 % et chauffer à feu doux à 90°C environ jusqu'à dissolution complète du produit fondu. Refroidir, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien rincés avec de l'eau et transvaser la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 500 mL. Diluer au trait de jauge avec de l'eau et transvaser immédiatement la solution dans un flacon en plastique. Diluer 20 mL de cette solution mère à 100 mL avec un blanc, préparé de la même façon et contenant tous les réactifs employés sauf la silice; on obtient une solution à 15 µg/mL (1 ml = 15 mg de silicium). Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION DE MOLYBDATE D'AMMONIUM à 12 % *m/V*. Dissoudre 120 g de molybdate d'ammonium tétrahydraté [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$)] dans 500 mL d'eau, diluer 1 litre et transvaser la solution dans un flacon en plastique. Laisser reposer la solution pendant

une journée au moins, filtrer si nécessaire et conserver dans un flacon en plastique.

SOLUTION D'ACIDE OXALIQUE à 5 % *m/V*. Dissoudre 50 g d'acide oxalique dihydraté dans environ 800 mL d'eau puis diluer à 1 litre. Filtrer la solution si nécessaire et conserver dans un flacon en plastique.

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE à 2 % *m/V*. Utiliser une solution fraîche.

ACIDE NITRIQUE à 10 % *V/V*. Conserver dans un flacon en plastique.

ACIDE SULFURIQUE à 25 % *V/V*. Conserver dans un flacon en plastique.

EAU OXYGÉNÉE à 3 % *V/V*. Diluer 10 mL d'eau oxygénée à 30 % à 100 mL avec de l'eau. Conserver dans un flacon en plastique.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Dans quatre flacons volumétriques de 100 mL, transvaser à l'aide d'une burette 1, 2, 3, et 4 mL respectivement, de la solution étalon de silicium diluée à 15 µg/mL et dans cinq autres flacons volumétriques verser 1, 2, 3, 4 et 5 mL, respectivement, de la solution à 75 µg/mL. Diluer chaque solution à 5 mL exactement avec la solution de blanc préparée en faisant fondre 0,4 g d'oxyde ferrique avec 4 g de tétraborate de sodium (Remarque 3). Ajouter 5 mL de cette solution dans un dixième flacon pour former le blanc. Ajouter 2 mL d'acide nitrique à 10 % à chaque solution, puis ajouter 5 mL de solution de molybdate d'ammonium à 12 % au blanc et aux deux solutions à plus faible teneur en silicium de la première série et laisser reposer les solutions pendant 5 min pour compléter la formation du complexe (Remarque 4). Ajouter rapidement et successivement 10 mL d'acide oxalique à 5 %, 5 mL d'acide surfurique à 25 % et 5 mL d'acide ascorbique à 2 % à chaque solution (Remarque 5) et mélanger bien après chaque addition. Laisser reposer les solutions pendant 1 min environ et diluer au trait de jauge avec de l'eau. Procéder de la même façon à la formation et à la réduction du complexe acide β-silicomolybdique dans les solutions restantes. Laisser les solutions reposer pendant au moins 5 min pour compléter la réduction, puis déterminer l'absorbance de chacune des quatre premières solutions à 600 nm (Remarque 6) par comparaison avec le blanc comme solution de référence, en utilisant des cuves de 50 mm. Déterminer l'absorbance de chacune des cinq dernières solutions de la même façon en utilisant des cuves de 10 mm. Tracer la courbe de microgrammes de silicium en fonction de l'absorbance pour chaque série de mesures.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, on utilise en même temps que les solutions de prise un blanc de réactif préparé par fusion de 0,4 g d'oxyde ferrique avec du tétraborate de sodium (Remarque 7).

Décomposer 0,5 g d'échantillon en poudre par fusion avec 4 g de tétraborate de sodium, en utilisant la technique de décomposition décrite pour la préparation de la solution étalon de silicium. Après dissolution du produit fondu dans 200 mL d'acide nitrique à 10 % (Remarque 8), transvaser la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 500 mL. Diluer au volume avec de l'eau, mélanger et transvaser immédiatement la solution ans un flacon en plastique.

Transvaser les parties aliquotes de 5 mL de solutions de blanc et de prise (Remarque 9) dans des flacons volumétriques de 100 mL, ajouter 2 mL d'acide nitrique à 10 % et procéder à la formation puis à la réduction subséquente du complexe acide silicomolybdique tel que décrit précédemment. Mesurer l'absorbance de la solution de prise par comparaison avec le blanc en utilisant des cuves de 10 ou 50 mm, suivant le cas, et déterminer la teneur en silicium de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage appropriée.

REMARQUES

1. Cette technique de fusion facilite la décomposition et inhibe l'attaque du creuset en platine par le fer qui entraîne la formation d'un alliage fer-platine. Une décomposition complète de l'oxyde ferrique ne peut être

facilement obtenue par fusion directe avec 4 g de tétraborate de sodium.

2. Les ustensiles en plastique, préalablement lavés à l'acide fluorhydrique dilué et rincés à l'eau, devraient être utilisés chaque fois que possible pour éviter la contamination par la silice du verre. La verrerie peut être lavée à l'hydroxyde d'ammonium à 25 % puis rincée à l'acide chlorhydrique concentré et à l'eau.
3. On ajoute du fer aux solutions employées pour la préparation de la courbe d'étalonnage pour compenser le léger effet de fer contenu dans les minerais de fer, sur la formation du complexe acide silicomolybdique. La quantité ajoutée est établie pour des minerais contenant 56 % de fer, mais des quantités moindres ou supérieures peuvent être présentes dans la prise sans fausser de façon considérable le résultat du dosage de silicium.
4. Le complexe d'acide ßsilicomolybdique formé dans ces conditions est stable pendant 30 min environ (5), puis passe lentement et irréversiblement à la forme α (6).
5. L'acide oxalique détruisant rapidement le complexe d'acide ß-silicomolybdique (6,8), et l'acide sulfurique accélérant la transformation de la forme ß en forme α (6), il faut que ces réactifs et la solution d'acide ascorbique soient ajoutés rapidement l'un après l'autre, à une solution à la fois. La solution doit être bien agitée après chaque addition, et le col du flacon devrait être lavé avec des solutions d'acides sulfurique et oxalique pendant l'addition de ces solutions pour empêcher la réduction subséquente de tout excès de solution de molybdate adhérant aux parois du flacon.
6. Bien que le complexe acide ß-silicomolybdique réduit présente une bande d'adsorption intense à 810 nm, une bande voisine moins intense à environ 600 nm, est utilisée pour la mesure spectrophotométrique pour accroître la limite supérieure du domaine d'application de cette méthode. On peut étendre la limite inférieure jusqu'à environ 0,005 % de silicium si l'absorbance (environ 25 µg ou moins de silicium) est mesurée à 810 nm avec des cuves de 50 mm.
7. Le blanc prépare initialement pour l'étalonnage peut être employé comme blanc de réactif si le même lot de réactifs est utilisé pour la fusion de la prise et pour la dissolution du produit est relativement récente et a été conservée dans un contenant en plastique.
8. Si la prise contient une quantité appréciable de manganèse, le dioxyde de manganèse qui a peut-être précipité pendant la dissolution du produit fondu peut être dissous de nouveau à ce stade par l'addition de quelques gouttes d'eau oxygénée à 3 %. Il faut que la solution soit bouillie pour éliminer l'excès de peroxyde d'hydrogène.
9. Des échantillons contenant plus de 7,5 % de silicium peuvent être analysés avec une précision acceptable en employant une plus petite partie aliquote de la solution de prise, diluée à 5 mL avec le blanc de réactif pour la formation du complexe.

CALCUL

$\% SiO_2 = 2{,}139 \times \% Si$

RÉFÉRENCES

1. International Organization for Standardization Technical Committee 102 Sub-Committee 2. "Determination of silicon content in iron ores-molybdenum blue method"; Document ISO/TC 102/SC 2 (Germany-5) N 193E; 1969.

2. Carlson, A.B. et Banks, C.V. "Spectrophotometric determination of silicon in the presence of zirconium, beryllium, aluminium, and calcium"; Anal Chem 24:472-477; 1952.

3. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treaties on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 2:161-176; 1962.

4. Schwartz, M.C. "Photometric determination of silica in the presence of phosphates"; Ind Eng Chem Anal Ed 14:893-895; 1942.

5. Case, O.P. "Direct photometric determination of silicon in copper-base alloys"; ibid 16: 309-311; 1944.

6. Strickland, J.D.H. "The preparation and properties of silicomolybdic acid - I; The properties of alpha silicomolybdic acid"; J Am Chem Soc 74:862-867; "II : The preparation and properties of β-silicomolybdic acid"; ibid 74:868-871; "III: The combination of silicate and molybdate"; ibid 74:872-876; 1952.

7. DeSesa, M.A. et Rogers, L.B. "Spectrophotometric and polarographic determinations of soluble silicate"; Anal Chem 26:1278-1284; 1954.

8. Morrison, I.R. et Wilson, A.L. "The absorptiometric determination of silicon in water - Part I: Formation, stability and reduction of α and β-molybdosilicic acids"; Analyst 88:88-99; 1963.

DOSAGE DU SILICIUM DANS LA FLUORINE PAR LA MÉTHODE D'EXTRACTION À L'ALCOOL N-BUTYLIQUE DE L'ACIDE SILICOMOLYBDIQUE

PRINCIPE

Cette méthode est basée sur la formation du complexe jaune d'hétéropolyacide ß-silico-12-molybdique dans un milieu d'acide chlorhydrique dilué, suivie de l'extraction du complexe avec l'alcool N-butylique à partir d'un milieu d'acide sulfurique à 1,8 M. Le silicium est dosé par mesure spectrophotométrique, à 400 nm de l'absorbance de l'extrait (1).

GÉNÉRALITIÉS

La prise est décomposée par fusion avec du tétraborate de sodium pour convertir la silice en monomère réactif et pour empêcher la perte de silicium par volatilisation sous forme de tétrafluorure. Le produit fondu est dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. On dose le silicium de la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

Le phosphore (V), l'arsenic (V) et le germanium forment des hétéropolycomplexes jaunes semblables extractibles dans les conditions de la formation du complexe jaune d'acide ß-silicomolybdique (2,4). Le germanium ne se trouve normalement pas dans la fluorine et l'interférence due au phosphore et à l'arsenic (jusqu'à 0,5 mg au moins) est supprimée en amenant la concentration de l'acide sulfurique de la solution à 1,8 M environ et en détruisant ainsi leurs complexes avant l'extraction du complexe de silicium (3,5).

L'acide borique, formé pendant la dissolution du produit fondu avec le tétraborate de sodium, se complexe avec l'ion fluor et empêche l'interférence du fluor. L'extraction élimine l'interférence des ions colorés (cuivre (II), fer (III) et nickel). De grandes quantités de calcium, de magnésium, de strontium, de baryum, des métaux alcalins, de nickel, de cuivre et de zinc ainsi que de petites quantités de fer, d'aluminium, d'étain et de manganèse n'interfèrent pas (4,6).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique à des échantillons contenant près de 0,05 à 5 % de silicium, mais les matières à plus fortes concentrations peuvent aussi être analysées avec une précision convenable.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE SILICIUM à 20 µg/mL. Placer 0,0107 g de silice pure en poudre (séchée à 150°C pendant 1 h) et 7 g de tétraborate de sodium anhydre dans un creuset de 30 mL en platine et mélanger bien. Couvrir le creuset et faire fondre avec précaution le mélange au chalumeau pendant 3-5 min ou jusqu'à l'obtention d'un produit fondu clair. Placer le couvercle et le creuset après refroidissement, dans un bécher de 400 mL en plastique ou en Téflon (Remarque 1) contenant 150 mL d'eau et 25 mL d'acide chlorhydrique à 50 %. Couvrir le bécher avec une feuille de plastique et fixer la feuille avec une bande de caoutchouc. Placer le bécher dans un bain de vapeur et chauffer pendant 2 h environ ou jusqu'à la dissolution complète du produit fondu (Remarque 2). Enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien rincés avec de l'eau, refroidir la solution obtenue à la température ambiante puis la transvaser dans un flacon volumétrique de 250 mL. Diluer au volume avec de l'eau, mélanger puis transvaser immédiatement la solution dans un flacon en plastique. Préparer de la même façon un blanc contenant tous les réactifs employés précédemment, la silice exceptée.

SOLUTION DE MOLYBDATE D'AMMONIUM à 10 % *m/V*. Dissoudre 100 g de molybdate d'ammonium tétrahydraté $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O]$ dans 500 mL d'eau, diluer 1 litre et verser la solution dans un flacon en plastique. Laisser la solution reposer au moins une journée, filtrer si nécessaire et conserver dans un flacon en plastique.

SOLUTION D'AMMONIAQUE EXEMPT DE SILICE. Faire barboter de l'ammoniac dans l'eau contenue dans un flacon en plastique, jusqu'à saturation de la solution (Remarque 3).

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 % *v/v*. Conserver dans un bouteille en plastique.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *v/v*. Conserver dans un flacon en plastique.

ALCOOL N-BUTYLIQUE. Qualité Reagent A.C.S.

COURBES D'ÉTALONNAGE

À l'aide d'une burette, transvaser dans cinq béchers en plastique (Remarque 4), 10, 20, 30, 40 et 50 mL respectivement de la solution étalon de silicium à 20 µg/mL. Diluer chaque solution à 50 mL exactement avec le blanc qui a été préparé par fusion de 7 g de tétraborate de sodium et dissolution du produit fondu dans de l'acide chlorhydrique dilué. Transvaser 50 mL de cette solution dans un sixième bécher pour former le blanc. À l'aide d'un pH mètre, régler si nécessaire de pH de chaque solution à 0,80 ± 0,05 en ajoutant de l'acide chlorhydrique à 50 % ou la solution d'ammoniac exempte de silice, suivant le cas. Ajouter à chaque solution 10 mL de molybdate d'ammonium à 10 %, mélanger bien et laisser reposer les solutions pendant 10 min jusqu'à la formation complète du complexe (Remarque 5).

Transvaser les solutions obtenues dans des entonnoirs à décantation de 250 mL marqués au niveau de 100 mL environ et diluer jusqu'à la marque avec de l'eau. Ajouter 25 mL d'acide sulfurique à 50 % au blanc et à la solution à plus faible teneur en silicium, mélanger bien (Remarque 6) et ajouter immédiatement 75 mL d'alcool N-butylique, boucher et agiter pendant 1 min. Procéder de la même façon à l'extraction du complexe d'acide ß-silicomolybdique des solutions restantes. Attendre quelques minutes pour permettre aux phases de se séparer, puis soutirer et jeter les couches aqueuses inférieures. Laver chaque couche alcoolique trois fois en agitant chaque fois pendant 30 secondes avec 20 mL d'acide sulfurique à 1 % (Remarque 7). Soutirer et jeter les couches aqueuses. Transvaser chaque extrait à l'alcool butylique dans un flacon volumétrique sec de 100 mL et rincer deux fois l'entonnoir avec des portions de 5 mL d'alcool butylique. Verser les solutions de lavage dans le flacon et ajouter 1 mL d'alcool éthylique, diluer jusqu'au trait de jauge avec de l'alcool butylique. Déterminer l'absorbance de chaque extrait, à 400 nm, par comparaison avec l'alcool butylique comme solution de référence, en utilisant des cuves de 10 mm. Corriger l'absorbance de chaque extrait d'acide ß-silicomolybdique en soustrayant la valeur obtenue pour le témoin. Tracer la courbe de microgrammes de silicium en fonction de l'absorbance.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, un blanc est utilisé parallèlement aux solutions de prise (Remarque 8).

Décomposer 0,1 à 1 g d'échantillon en poudre, selon la teneur présumée en silice, par fusion avec 7 g de tétraborate de sodium tel que décrit précédemment pour la préparation de la solution étalon de silicium. Après dissolution du produit fondu dans de l'acide chlorhydrique dilué, transvaser la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 250 mL. Diluer jusqu'au trait de jauge avec de l'eau, mélanger puis transvaser immédiatement la solution dans un flacon en plastique.

Transvaser les parties aliquotes de 50 mL des solutions de blanc et de prise (Remarque 9) dans des béchers de 200 mL en plastique et procéder à la formation et à l'extraction du complexe d'acide silicomolybdique, puis à la mesure de l'absorbance, tel que décrit précédemment. Corriger l'absorbance de l'extrait de la solution de prise en soustrayant la valeur obtenue pour le blanc et déterminer la teneur en silicium de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage.

REMARQUES

1. Les béchers et flacons en plastique utilisés respectivement pour la dissolution du produit fondu et pour la conservation des solutions

devraient être lavés avec de l'acide fluorhydrique dilué et rincés avec de l'eau pour empêcher la contamination par la silice. La verrerie peut être lavée avec de l'hydroxyde d'ammonium à 25 % et rincés ensuite avec de l'acide chlorhydrique concentré et de l'eau.

2. En faisant tourner de temps à autre la solution pendant le chauffage, on facilite la dissolution du produit fondu.
3. La concentration de la solution peut être déterminée périodiquement par titrage d'une partie aliquote de 5 mL à l'acide chlorhydrique concentré, en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur et en comparant le résultat obtenu avec celui du titrage d'une portion identique d'hydroxyde d'ammonium concentré.
4. Les béchers en plastique, qui ont été utilisés antérieurement pour la formation du complexe d'acide β-silicomolybdique dans des solutions de prise contenant du phosphore, devraient être trempés pendant un certain temps, une nuit de préférence, dans de l'hydroxyde d'ammonium à 25 %, puis rincés à l'acide chlorhydrique concentré et à l'eau distillée juste avant usage. Sans cette précaution, on obtiendra de trop faibles résultats pour le dosage du silicium, particulièrement avec des échantillons contenant du phosphore (5), en raison de l'"effet d'ensemencement" décrit par Morrison et Wilson (7), qui se manifeste par la précipitation d'une partie de l'acide phosphomolybdique.
5. Le complexe d'acide β-silicomolybdique qui est formé dans ces conditions est stable pendant 30 min environ, puis il se transforme lentement et irréversiblement en acide x-silicomolybdique. Par conséquent, si on ajoute une solution de molybdate d'ammonium à toutes les solutions en même temps, on devra extraire le complexe d'acide silicomolybdique dans les solutions obtenues, par l'alcool butylique, dans un délai de moins de 20 min, pour éviter les erreurs (Remarque 6).
6. Puisque l'acidification de la solution accélère la transformation de l'acide β-silicomolybdique en forme α (5,8), l'acide sulfurique ne devrait être ajouté qu'à une ou deux solutions à la fois, et l'extraction subséquente du complexe devrait se faire dans un délai. Le complexe est stable pendant au moins 3 h environ après l'extraction avec un alcool non miscible (5).
7. Le lavage de l'extrait à l'acide sulfurique dilué élimine partiellement l'acide molybdique extrait en même temps. Ce dernier acide absorbe les radiations à la longueur d'onde employée pour la mesure de l'absorbance du complexe de silicium.
8. Le blanc préparé pour l'étalonnage peut être employé comme blanc de réactif si on utilise le même lot de réactifs pour la fusion de l'échantillon et pour la dissolution du produit fondu et si la solution est relativement récente et a été conservée dans un récipient en plastique.
9. Les échantillons contenant plus de 5 % de silicium peuvent être analysés avec une précision acceptable, si on utilise, pour la formation du complexe, une plus petite partie aliquote de la solution de prise diluée à 50 mL avec le blanc de réactif.

CALCUL

$$\% SiO_2 = 2{,}139 \times \% Si$$

AUTRES APPLICATIONS

En utilisant des techniques de décomposition acide appropriées, cette méthode peut être employée pour doser le silicium dans le laiton, le bronze et le cuivre, le magnésium et le nickel très purs (5,6).

RÉFÉRENCES

1. American Society for Testing and Materials. "Emission spectroscopy - chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal-bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E463-72:1119-1121; 1973.

2. Wadelin, C. and Mellon, M.G. "Extraction of heteropoly acids-application to determination of phosphorus"; Anal Chem 25:1668-1673; 1953.

3. Ruf, E. "Photometric determination of phosphoric and silicic acids from a solution after isolation of the two substances by extraction with isobutyl alconol"; Z Anal Chem 151:169-184; 1956.

4. Idem. "Photometric determination of phosphoric acid and silicic acid from one solution"; ibid 161:1-16; 1958.

5. Donaldson, E.M. et Inman, W.R. "Determination of silicon by measurement of the absorbance of the n-amyl alcohol extract of α-silicomolybdic acid (application to high-purity copper metal and brasses)"; Mineral Sciences Division Bulletin TB 77; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1965.

6. Harrison, F.H. "The photometric determination of trace silicon in nickel"; Metallurgia 66: 300-302; 1962

7. Morrison, I.R. et Wilson, A.L. "The absorptiometric determination of silicon in water - Part 1: Formation, stability and reduction of α and β-molybdosilicic acids"; Analyst 88: 88-99; 1963.

8. Strickland, J.D.H. "The preparation and properties of silicomolybdic acid - I: The properties of alpha silicomolybdic acid"; J Am Chem Soc 74:862-867; "II: The preparation and properties of β-silicomolybdic acid"; ibid 74:868-871; "III: The combination of silicate and molybdate"; ibid 74-872-876; 1952.

DOSAGE DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE DANS LES MINERAIS ET LES MINÉRAUX PAR LA MÉTHODE À L'ALCOOL ÉTHYLIQUE APRÈS SÉPARATION PAR VAPORISATION DANS UNE ATMOSPHÈRE EXEMPTE D'AIR

PRINCIPE

Cette méthode implique la séparation du soufre élémentaire par vaporisation dans une atmosphère exempte d'air dans un tube fermé et la dissolution du soufre sublimé dans l'alcool éthylique. Le soufre est dosé par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance de la solution à 274 nm. L'absorptivité molaire du soufre dans l'alcool éthylique à cette longueur d'onde est 79,1 $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est chauffé pendant 6 heures à environ 125°C dans une atmosphère azotée et le soufre sublimé est dissous dans de l'alcool éthylique. On dose le soufre de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

Les autres formes de soufre suivantes (jusqu'à l'équivalent de 6 mg de l'élément) n'interfèrent pas: sulfate, sulfite, thiosulfate et xanthate éthylique (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons contenant de 0,002 à 1 % environ de soufre élémentaire.

APPAREILLAGE

APPAREIL DE DISSOLUTION DU SOUFRE SUBLIME. Voir la figure 1.

APPAREIL DE DISSOLUTION DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE PAR SUBLIMATION. Voir la figure 2. Il faut placer les tubes de réacteur et de collecteur I et F dans le four G de telle façon que l'extrémité du condenseur C se trouve à la sortie du four. La température du four doit être commandée par un transformateur variable et contrôlée à l'aide d'un thermocouple au platine, rhodium-platine.

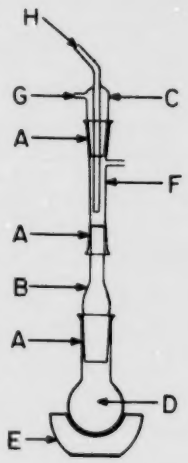

Fig. 1 Appareil de dissolution du soufre sublimé.

A - Joint rodé en verre avec manchon en Téflon
B - Tube de connection - longeur approximative 125 mm
C - Condenseur (Fig. 2)
D - Ballon à fond rond - 50 mL
E - Chauffe-ballon
F - Tube collecteur (Fig. 20
G - Arrivée d'eau
H - Sortie d'eau

NACELLES EN PORCELAINE. Émaillées (60 x 10 x 8 mm)

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE SOUFRE à 50 µg/mL. Placer 0,0050 g de soufre pur pulvérisé (Remarque 1), chauffer à 110°C pendant 2 h pour convertir tout le soufre amorphe en soufre de forme rhombique, dans le ballon de réaction à fond rond D (Fig. 1). Ajouter 40 mL d'alcool éthylique et brancher le tube B, le tube collecteur F et le condenseur C au flacon comme indiqué à la figure 1. Faire passer de l'eau froide dans le condenseur et chauffer

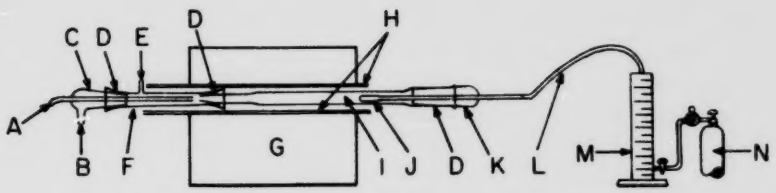

Figure 2 - Appareil de dosage du soufre élémentaire par sublimation

A - Sortie d'eau
B - Entrée d'eau
C - Condenseur - Longueur approximative 150 mm
D - Joint rodé en verre avec manchon en Téflon
E - Sortie de l'azote
F - Tube collecteur - Longueur approximative 200 mm - diamètre extérieur 22 mm
G - Four horizontal - Longueur approximative 230 mm
H - Tube de four - Diamètre intérieur 30 mm
I - Tube de réaction - Longueur approximative 350 mm - diamètre extérieur 22 mm
J - Tube d'entrée de l'azote et de dispersion des gaz
K - Bouchon amovible contenant le tube d'arrivée de l'azote
L - Tuyau en caoutchouc
M - Débitmètre d'azote
N - Cuve d'azote avec régulateur à deux étages

le mélange doucement jusqu'à ce que tout le soufre soit dissous. Transvaser la solution résultante dans un flacon volumétrique sec de 100 mL, en utilisant de l'alcool éthylique pour laver de ballon à réaction, puis laisser refroidir à 20,0 ± 0,1°C dans un bain à température constante. Diluer la solution au volume avec de l'alcool éthylique conservé à la même température et la mélanger bien. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

ALCOOL ÉTHYLIQUE À 95 %.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Dans 7 flacons volumétriques secs de 25 mL, ajouter à l'aide d'une burette (Remarque 2), approximativement 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 et 10 ml de la solution étalon de soufre conservée à 20,0 ± 0,1°C. Diluer chaque solution au volume avec de l'alcool éthylique conservé à la même température. Mesurer l'absorbance de chacune des 5 solutions à plus faible teneur en soufre à 274 nm par rapport à l'alcool éthylique considéré comme solution de référence, en utilisant des cuves en silice de 40 mm. Mesurer l'absorbance de chacune des 5 solutions à teneur la plus élevée en soufre en procédant de la même façon, à l'aide de cuves en silice de 20 mm. Tracer la courbe de la teneur en soufre en microgrammes en fonction de l'absorbance pour chaque série de mesures.

MODE OPÉRATOIRE

Chauffer le four à 125 ± 5°C, puis selon la teneur en soufre élémentaire prévue, placer 0,05 à 0,5 g d'échantillon ne contenant pas plus de 0,5 mg de soufre élémentaire (Remarque 3) dans une nacelle en porcelaine émaillée. Faire couler de l'eau froide dans le condenseur C (Fig. 2) et placer la nacelle dans le tube de réaction I de façon à ce qu'elle se trouve dans la partie centrale chaude du four. Fermer l'arrivée du tube à l'aide du bouchon K contenant le tube d'arrivée de l'azote et faire passer l'azote dans le tube au débit d'environ 30 mL/min. Maintenir ce débit et chauffer l'échantillon pendant environ 6 h pour s'assurer de la vaporisation complète du soufre (Remarque 4), puis débrancher le tube collecteur F, le condenseur C demeurant en position, le tube de réaction et le brancher par l'intermédiaire du tube de connection B au ballon D de 50 mL (Fig. 1) contenant 12 mL d'alcool éthylique.

Chauffer l'alcool pendant à peu près 15 min pour dissoudre le soufre sublimé provenant du condenseur et des parois du tube collecteur. Laisser refroidir la solution d'alcool éthylique-soufre, puis la transvaser dans un flacon volumétrique sec de 25 mL en lavant le ballon à réaction avec l'alcool éthylique. Laisser refroidir la solution à 20,0 ± 0,1°C dans un bain à température constante, puis la diluer au volume avec de l'alcool éthylique conservé à la même température. Procéder à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus, en se servant de cuves en silice de 20 ou 40 mm selon les besoins, et doser le soufre élémentaire de la solution échantillon en se référant à la courbe d'étalonnage appropriée.

REMARQUES

1. On peut purifier le soufre en le lavant avec de l'eau chaude jusqu'à ce qu'il ne contienne plus d'acide ni de substances qui réagissent avec l'iode, puis en le recristallisant deux fois à partir d'un mélange de pyridine et d'alcool éthylique (2). La substance purifiée doit être ensuite chauffée à 110°C pendant 2 h pour transformer tout le soufre amorphe en soufre rhombique puis pulvérisé au tamis d'environ moins 100 mailles (1).
2. Les solutions d'étalonnage doivent être préparées aussi rapidement que possible pour éviter les erreurs résultant de l'évaporation de l'alcool éthylique.
3. Si les échantillons contiennent plus de 0,5 mg de soufre élémentaire, des cristaux de soufre peuvent se former sur le condenseur et sur les parois du tube collecteur. Il faudrait dans ce cas un temps assez long pour les dissoudre dans de l'alcool éthylique chaud.
4. Les durées de chauffage étant courtes, la quantité de soufre qui est récupérée dépend dans une faible mesure de la façon dont l'échantillon est placé dans la nacelle étant donné que le soufre se volatilise plus facilement si l'échantillon est libre. Cependant, ce point n'est pas important si la période de chauffage est assez longue pour assurer la récupération complète du soufre (1).

RÉFÉRENCES

1. Steger, H.F. "Determination of the elemental sulphur content of minerals and ores" Talanta 23:395-397; 1976.

2. Heatley, N.G. et Page, E.J. "Estimation of elemental sulfur by ultraviolet absorption"; Anal Chem 24:1854; 1952.

DOSAGE DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE D'EXTRACTION DANS LE BENZÈNE (MÉTHODE DE CONTRÔLE RAPIDE)

PRINCIPE

Le soufre élémentaire est extrait dans le benzène et dosé par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance de l'extrait à 280 nm. L'absorptivité molaire du soufre dans le benzène à cette longueur d'onde est 93,5 $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

GÉNÉRALITÉS

On agite l'échantillon en présence de benzène et on laisse reposer la substance insoluble. On dose le soufre de la solution qui surnage.

INTERFÉRENCES

Les disulfures oléagineux (p. ex., le dixanthogène) que l'on utilise fréquemment comme agent de flottation interfèrent dans cette méthode. La forme amorphe du soufre n'est pas comprise dans le résultat obtenue car il est insoluble dans le benzène (2).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant de 0,0002 à 0,5 % environ de soufre élémentaire.

APPAREILLAGE

AGITATEUR MÉCANIQUE

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE SOUFRE à 50 µg/mL. Placer 0,0500 g de soufre pur pulvérisé (Remarque 1) (chauffé à 110°C pendant 2 h pour transformer tout le soufre amorphe en soufre rhombique) dans un flacon volumétrique sec de 1 L. Ajouter 100 mL environ de benzène, agiter le flacon jusqu'à ce que le soufre soit dissous, puis diluer la solution au volume avec du benzène et mélanger bien.

BENZÈNE. Qualité Reagent A.C.S.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Dans 6 flacons volumétriques secs, de 25 mL, transvaser à l'aide d'une burette (Remarque 2), respectivement 2, 4, 6, 10, 14 et 18 mL de la solution étalon de soufre et diluer chaque solution au volume avec du benzène. Mesurer l'absorbance de chaque solution à 280 nm en prenant le benzène comme solution de référence, et en utilisant des cuves en silice de 10 mm. Tracer la courbe de la teneur en soufre en microgrammes en fonction de l'absorbance.

MODE OPÉRATOIRE

Selon la teneur en soufre élémentaire prévue, placer 0,2 à 0,5 g d'échantillon (Remarque 3) dans un flacon volumétrique de 100 mL en se servant d'un entonnoir. Ajouter 50 mL de benzène, puis boucher le flacon et à l'aide d'un agitateur mécanique, agiter le mélange pendant environ 30 min. Diluer la suspension résultante au volume avec du benzène, mélanger bien et laisser reposer pendant 1 h ou jusqu'à ce que la matière insoluble se soit déposée. Mesurer l'absorbance de la solution qui surnage (Remarque 4) comme décrit ci-dessus et doser le soufre élémentaire de la solution échantillon en se référant à la courbe d'étalonnage (Remarque 5).

REMARQUES

1. Le soufre peut être purifié en le lavant à l'eau chaude jusqu'à ce qu'il soit exempt d'acide et de substances qui peuvent réagir avec l'iode, puis en le recristallisant deux fois à partir d'un mélange de pyridine et d'alcool éthylique (2). La substance purifiée doit ensuite être chauffée à 100°C pendant 2 h pour transformer le soufre amorphe en soufre rhombique puis elle doit être pulvérisée à la dimension moins 100 mailles (3).
2. Les solutions d'étalonnage doivent être préparées aussi rapidement que possible pour éviter les erreurs résultant de l'évaporation du benzène.

3. Les échantillons pulvérisés humides doivent être séchés à environ 25°C sous vide. L'oxydation qui entraîne la formation de soufre élémentaire additionnel se produit si l'échantillon est séché à environ 25°C dans un dessicateur en présence d'air (1). L'échantillon doit aussi être pulvérisé au moins à la dimension moins 100 mailles car la dimension des particules joue un rôle au niveau de l'extraction du soufre élémentaire. On obtient une plus grande précision si l'on utilise des échantillons finement pulvérisés (4).
4. Si nécessaire, la solution qui surnage peut être clarifiée en centrifugeant une portion convenable.
5. Le flacon volumétrique contenant la solution échantillon doit être lavée à l'acétone puis à l'eau.

RÉFÉRENCES

1. Rolia, E. "Methods for analyses for sulphate for individual thiosalts, and for elemental sulphur produced during the oxidation of sulphide ores"; Mineral Sciences Laboratories Report MRP/MSL 77-21(TR); CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1977.

2. Heatley, N.G. et Page, E.J. "Estimation of elemental sulphur by ultraviolet absorption"; Anal Chem 24:1854; 1952.

3. Steger, H.F. "Determination of the elemental sulphur content of minerals and ores"; Talanta 23:395-397; 1976.

4. Koren, J.G. "Ultraviolet determination of elemental sulphur in ore"; Appl Spectrosc 23: 275-276; 1969.

DOSAGE DU TELLURE DANS LES CONCENTRÉS DE CUIVRE, DE NICKEL, DE MOLYBDÈNE, DE PLOMB ET DE ZINC PAR LA MÉTHODE D'EXTRACTION D'HEXABROMURE-DIANTIPYRYLMÉTHANE-CHLOROFORME APRÈS SÉPARATION PAR RÉCUPÉRATION AVEC LE FER ET EXTRACTION DU XANTHATE

PRINCIPE

Cette méthode implique la séparation du tellure des éléments de la matrice par co-précipitation par l'oxyde de fer hydraté et par extraction sous forme de xanthate. Le tellure est finalement dosé par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance à 336 nm du complexe jaune d'association d'ions 1:6:2 hexabromure de tellure (IV)-diantipyrylméthane, après extraction du complexe dans le chloroforme à partir d'un milieu d'acide sulfurique 2 M - bromure de potassium 0,6 M. L'absorptivité molaire du complexe dans le chloroforme à cette longueur d'onde est 1,82 x 10^3 $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par l'acide nitrique en présence de chlorate de potassium qui joue le rôle d'agent d'oxydation. La solution est évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique et le tellure (VI) est co-précipité avec l'oxyde de fer hydraté à partir d'un milieu ammoniacal. Après reprécipitation du tellure pour éliminer les sels de cuivre et de sulfate co-précipités, le précipité est dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré et le tellure est réduit à l'état tétravalent par l'ion chlorure en chauffant la solution, puis séparé du fer et des autres éléments co-précipités (bismuth, plomb, étain, antimoine, titane et aluminium) par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate éthylique. L'extrait est traité aux acides nitrique et sulfurique, la solution est évaporée à sec et les sels sont dissous dans de l'acide sulfurique dilué. On dose le tellure de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

De nombreux éléments forment des complexes de xanthate éthylique qui peuvent être extraits dans le chloroforme à partir de milieux d'acide chlorhydrique dilué, mais seuls le platine (IV), le palladium (II), l'or (III), le rhénium (VII), le sélénium (IV) et l'arsenic (III) sont extraits, soit complètement, soit dans une grande mesure, à partir de milieux d'acide chlorhydrique concentré 10 M ou plus (2). Le fer (III), le cuivre (II) et le molybdène (VI) sont extraits dans une faible mesure de l'acide chlorhydrique 12 M (1) et le germanium est extrait sous forme de chlorocomplexe (2). Jusqu'à 500 µg au moins de chacun des éléments suivants: rhénium (VII), or (III), sélénium (IV) et germanium, et jusqu'à 5 mg d'arsenic (III), d'arsenic (V) et de fer (III) n'interfèrent pas pendant la formation du complexe (1).

Des quantités supérieures à 50 µg de platine (IV) et 25 µg de palladium (II) interfèrent. Cependant, on peut éviter ces interférences en séparant le tellure de ces éléments par co-précipitation par l'oxyde de fer hydraté dans un milieu ammoniacal. Jusqu'à 200 mg au moins de platine et autant de palladium n'interfèrent pas après une simple séparation à l'hydroxyde d'ammonium du tellure et du fer. La quantité de cuivre retenue dans le précipité d'oxyde hydraté après une simple précipitation empêche l'extraction du tellure sous forme de xantnate. Cependant, on évite l'interférence due au cuivre co-précipité en l'éliminant presque complètement par une seconde précipitation. Le cuivre résiduel qui est co-extrait dans une légère mesure par le xanthate de tellure ne cause pas d'erreur du dosage du tellure. De même, le molybdène co-extrait résiduel n'interfère pas (1).

L'antimoine (V), l'étain (IV) et le bismuth sont aussi co-précipités par l'oxyde de fer hydraté en milieu ammoniacal. L'étain et le bismuth n'interfèrent pas mais si l'antimoine (V) est présent en quantité supérieure à 1 mg on obtient pour le dosage du tellure une valeur élevée, car il est partiellement co-extrait sous forme de chlorocomplexe pendant l'extraction du xanthate et il forme un complexe semblable extractable de bromure-diantipyrylméthane. On empêche l'interférence causés par la présence d'au moins 50 mg

d'antimoine en lavant l'extrait de xanthate de tellure avec de l'eau (1).

Les quantités importantes de sels sulfatés qui sont retenues dans le précipité d'oxydes hydratés après une simple précipitation peuvent interférer dans la réduction suivante du tellure dans un milieu d'acide chlorhydrique concentré. Les sels de nitrate interfèrent de la même façon (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant de 0,0001 à 0,5 % environ de tellure.

REACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE TELLURE à 0,2 mg/mL. Dissoudre 0,1251 g de dioxyde de tellure pur en le chauffant doucement avec 25 mL d'acide nitrique concentré, puis laisser refroidir la solution et la diluer à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution à 10 mL de cette solution mère à 200 mL avec de l'eau. Préparer la solution diluée fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE DIANTIPYRYLMÉTHANE à 4 % *m/V* dans de l'alcool éthylique. Préparer une solution fraîche tous les sept jours (Remarque 1).

SOLUTION DE SULFATE DE FER (III) à 20 mg de fer/mL. Dissoudre 25 g de sulfate ferrique monohydraté dans de l'eau chaude, ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 50 %, puis laisser refroidir la solution et la diluer à 250 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE XANTHATE ÉTHYLIQUE DE POTASSIUM à 20 % *m/V*. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE BROMURE DE POTASSIUM 3 M.

SOLUTION DE SULFATE DE POTASSIUM à 2,5 % *m/V*.

ACIDE SULFURIQUE 10 M. Ajouter 550 mL d'acide sulfurique concentré (lentement et tout en remuant) à 425 mL d'eau. Laisser la solution refroidir à la température ambiante, puis la transvaser dans un flacon volumétrique de 1 L et la diluer au volume avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

ACIDE NITRIQUE à 50 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 20 % *V/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 5 % *V/V*.

CHLOROFORME Qualité Reagent A.C.S. et qualité cnromatographique (exempt d'alcool et de peroxyde).

COURBE D'ÉTALONNAGE

Verser des portions de 2 mL de solution de sulfate de potassium à 2,5 % et 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique à 50 % dans 8 béchers de 50 mL, puis à l'aide d'une burette, ajouter dans les 7 derniers, respectivement 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 et 6 mL de la solution étalon diluée de tellure à 10 µg/mL. Le contenu du premier bécher constitue le blanc de réactif. Faire évaporer chaque solution à sec ou presqu'à sec, puis rincer les parois des béchers avec une petite quantité d'eau puis faire à nouveau évaporer les solutions à sec pour s'assurer de l'élimination de l'acide nitrique. Ajouter 5 mL d'acide sulfurique 10 M et 2 ou 3 mL d'eau dans chaque bécher, chauffer la solution à feu doux pendant 2 ou 3 min, puis les laisser refroidir à la température ambiante dans un bain d'eau chaude.

Transvaser les solutions résultantes dans des entonnoirs à décantation de 60 mL marquées à environ 25 mL et contenant 5 mL de solution de bromure de potassium 3 M. Ajouter 2 mL de solution de diantipyrylméthane à 4 %, puis diluer chaque solution au niveau avec de l'eau, la mélanger bien et laisser reposer pendant 15 min pour s'assurer de la formation complète du complexe. À l'aide d'une pipette, ajouter 10 mL de chloroforme de qualité chromatique dans chaque entonnoir puis la boucher et l'agiter pendant 2 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer les couches de chloroforme dans des tubes à centrifuger secs de 15 mL et procéder à leur centrifugation pendant 1 min (Remarque 2). Mesurer l'absorbance de chaque extrait (Remarque 3) à 336 mn par comparaison au chloroforme qui sert de solution de référence,

en utilisant des cuves de 10 mm. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour chaque extrait de bromure et de tellure diantipyrylméthane en soustrayant celle que l'on obtient pour le blanc. Tracer la courbe de la teneur en tellure en microgrammes en fonction de l'absorbance.

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode, on analyse, parallèlement aux échantillons, un blanc de réactif auquel on ajoute environ 80 mg de fer (III).

Placer 0,2 à 1 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à environ 1 mg de tellure et un maximum de 150 mg environ de fer (Remarque 4) dans un bécher de 250 mL. Ajouter environ 1,5 g de chlorate de potassium, humidifier l'échantillon avec environ 3 mL d'eau, puis couvrir le bécher et ajouter avec précaution 15 mL d'acide nitrique concentré en petites portions. Chauffer le mélange à feu doux jusqu'à ce que l'échantillon soit décomposé, puis enlever le couvercle et ajouter 25 mL d'acide sulfurique à 50 mL. Rincer les parois du bécher avec une petite quantité d'eau et faire évaporer avec précaution la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Laisser refroidir la solution, ajouter environ 100 mL d'eau, 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et, si nécessaire, ajouter suffisamment de solution de sulfate de fer (III) pour qu'il y ait au moins 80 mg de fer. Couvir le bécher et chauffer pour dissoudre les sels solubles.

Ajouter suffisamment d'hydroxyde d'ammonium concentré à la solution résultante pour précipiter le fer sous forme d'oxyde hydraté, puis 5 mL en excès et faire bouillir la solution pour coaguler le précipité. Laisser reposer puis filtrer (papier filtre Whatman n° 40) la solution alors qu'elle est encore chaude et transférer la plupart des matières insolubles et les globules de soufre qui restent sur le papier filtre avec un jet d'hydroxyde d'ammonium à 5 %. Laver le papier et le précipité deux fois avec la même solution, puis jeter le filtrat. Placer le bécher initial sous l'entonnoir et dissoudre le précipité avec de l'acide chlorhydrique à 20 % chaud d'un flacon laveur. Laver trois fois le papier avec la solution d'acide chaude, puis le jeter. Rincer les parois du bécher avec la solution d'acide chaude, puis reprécipiter le fer et filtrer la solution comme décrit ci-dessus. Laver le bécher deux fois et le papier et le précipité trois fois avec de l'hydroxyde d'ammonium à 5 %. Placer un Erlenmeyer de 125 mL sous l'entonnoir, puis laver le bécher qui contenait le précipité trois fois avec l'acide chlorhydrique concentré d'un flacon laveur en plastique et ajouter les solutions de lavage au papier contenant le précipité. Après dissolution du précipité, laver le papier trois fois avec l'acide chlorhydrique concentré (Remarque 5), puis le jeter.

Chauffer les solutions de blanc et échantillons à 90-95°C dans un bain-marie chaud pendant 30 min pour s'assurer de la réduction complète du tellure (VI) à l'état tétravalent, puis laisser refroidir les solutions à la température ambiante dans un bain d'eau ou de glace. Transvaser chaque solution dans un entonnoir à décantation de 125 mL, en se servant d'acide chlorhydrique concentré pour laver l'Erlenmeyer et, si nécessaire, diluer la solution à environ 50 mL avec de l'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 10 mL de chloroforme de qualité Reagent A.C.S., puis 1 mL de solution de xanthate éthylique de potassium à 20 % fraîchement préparée, boucher l'entonnoir et extraire la solution immédiatement (Remarque 6) en agitant l'entonnoir pendant 1 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer la phase de chloroforme dans un entonnoir à décantation de 125 mL. Extraire la phase aqueuse deux nouvelles fois de la même façon avec des portions de 10 et 5 mL de chloroforme et 1 et 0,5 mL de solution de xanthate, puis la laver en l'agitant environ 30 sec avec 5 mL de chloroforme. Ajouter 15 mL d'eau et 0,2 mL de solution de xanthate aux extraits combinés, puis boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer la phase de chloroforme dans un bécher de 125 mL. Laver la phase aqueuse trois fois en l'agitant pendant environ 30 sec à chaque fois avec 3 mL de chloroforme et verser les solutions de lavage dans le bécher contenant l'extrait initial. Ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50 % à

l'extrait résultant et chauffer le mélange dans un bain-marie chaud pour enlever le chloroforme. Ajouter 0,5 mL d'acide sulfurique à 50 % et 2 mL de solution de sulfate de potassium à 2,5 %, couvrir le bécher et chauffer la solution jusqu'à ce que le volume soit réduit à environ 3 mL. Enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire évaporer la solution à sec ou presqu'à sec.

Si l'échantillon renferme 60 µg de tellure ou moins, faire évaporer les solutions échantillons et de blanc à sec ou presqu'à sec (après avoir rincé les parois des béchers avec une petite quantité d'eau) pour s'assurer de l'élimination complète de l'acide nitrique (Remarque 7). Laisser refroidir les béchers et ajouter 5 mL d'acide sulfurique 10 M et 2 ou 3 mL d'eau. Chauffer les solutions à feu doux pendant 2 ou 3 min, puis les laisser refroidir à la température ambiante et procéder à la formation et à l'extraction du complexe de bromure de tellure (IV)-diantipyrylméthane (Remarque 8) et à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour l'extrait d'échantillon en soustrayant celle que l'on obtient pour l'extrait de blanc de réactif et déterminer la teneur en tellure de l'extrait d'échantillon en se référant à la courbe d'étalonnage.

Si l'échantillon contient plus de 60 mg de tellure, ajouter 10 mL d'acide nitrique à 50 % aux solutions échantillons et de blanc et chauffer les solutions à feu doux pour dissoudre les sels. Laisser refroidir les solutions, les transvaser dans des flacons volumétriques de dimension appropriée (50-200 mL) et les diluer au volume avec de l'eau. Transvaser une partie aliquote identique convenable (10-50 mL) de chaque solution dans des béchers de 150 mL, ajouter 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique à 50 % et 2 mL de solution de sulfate de potassium à 2,5 % et procéder à l'élimination de l'acide nitrique par évaporation (Remarque 7), à la formation du complexe et au dosage du tellure de la partie aliquote comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. On recommande l'utilisation du diantipyrylméthane pur blanc. Le composé jaune vendu par certains fabricants donne un blanc élevé.
2. Il n'est pas recommandé de filtrer les extraits avec un filtre en ouate ou en papier pour enlever les gouttelettes d'eau en raison de la contamination possible par les éléments organiques résiduels et autres matières qui absorbent les radiations proches de l'ultraviolet.
3. L'absorbance de l'extrait au chloroforme du complexe d'hexabromure de tellure-diantipyrylméthane demeure constante pendant au moins deux heures.
4. Les échantillons qui contiennent plus de 150 mg environ de fer ne devraient pas être utilisés en raison de la lenteur de la filtration des oxydes hydratés et en cas de présence d'une grande quantité de cuivre. En présence d'une plus grande quantité de fer, le précipité d'oxydes hydratés retient suffisamment de cuivre après une double précipitation pour entraîner un faible résultat du dosage du tellure ou pour empêcher son extraction sous forme de xanthate.
5. Il n'est pas nécessaire d'éliminer toute la couleur jaune causée par le fer sur le papier filtre. Le volume de la solution échantillon doit être de 40-50 mL à cette étape.
6. Étant donné l'instabilité connue d'un grand nombre de complexes métalliques de xanthate, il est recommandé de procéder à l'extraction immédiatement après l'addition du chloroforme et de la solution de xanthate.
7. En présence de matière organique, indiquée par une couleur brun foncé ou jaune, après évaporation de la solution à sec, ajouter 5 mL d'acide sulfurique 6 M et 3 mL d'acide nitrique concentré, puis couvrir le bécher et chauffer la solution pour détruire la substance organique. Enlever le couvercle et faire évaporer deux fois la solution aux fumées d'anhydrate sulfurique après avoir rincé les parois du bécher avec de l'eau à chaque fois. Laisser refroidir la solution, ajouter environ 3 mL d'eau et procéder comme décrit.
8. La présence d'une petite quantité de cuivre co-extrait est indiquée par la couleur rougeâtre obtenue lorsque la solution échantillon est ajoutée à la solution de bromure de

potassium dans l'entonnoir à décantation. Cette couleur disparaît lorsque la solution résultante est diluée avec de l'eau.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut servir au dosage du tellure dans les laitons (1).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Spectrophotometric determination of tellurium in concentrates and brases oy chloroform extraction of the tellurium (IV) hexabromide-diantipyrylmethane complex after separations by iron collection and xanthate extraction"; Talanta; 23:823-827; 1976.

2. Idem. "Chloroform extraction of metal ethyl xanthates from hydrochloric acid media"; ibid 23:411-416; 1976.

DOSAGE DU THORIUM DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE AU THORIN APRÈS SÉPARATION PAR ÉCHANGE D'IONS

PRINCIPE

Le thorium est séparé des éléments de la matrice par précipitation sous forme d'oxyde hydraté et par échange d'ions et dosé par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance à 545 nm du complexe rouge 1:2 thorium-1 (o-arsonophénylazo)-2-naphtol-3, 6-acide disulfonique (thorin) formé dans un milieu d'acide chlorhydrique 0,23 M (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par fusion avec le peroxyde de sodium et le produit de fusion est dissous dans de l'eau. Le thorium et les autres éléments de terres rares sont séparés de la silice, du phosphate, du vanadium, du chrome et de divers autres éléments en les précipitant sous forme d'oxydes hydratés par l'hydroxyde de sodium. Après avoir dissous le précipité dans de l'acide chlorhydrique dilué, la solution est passée dans une colonne contenant une résine d'échange de cations et les éléments interférents absorbés sont éliminés de la colonne par élution à l'aide d'acide chlorhydrique 4 M. Le thorium est ensuite élevé par élution de la colonne sous forme de complexe de sulfate anionique par l'acide sulfurique 4 M. On dose enfin le thorium de l'éluat résultant.

INTERFÉRENCES

Le fer (III), le cérium (III), le lanthane, le samarium, l'yttrium et en particulier le titane (IV), le zirconium, l'étain (II) et l'uranium (IV) interfèrent dans le dosage du thorium car ils forment aussi des complexes colorés avec le thorin. De grandes quantités de lithium, de sodium, de potassium et de calcium entraînent un faible résultat pour le dosage du thorium car ils empêchent la formation du complexe. Le cérium (IV) interfère en oxydant l'argent de réaction, et 60 mg ou plus de plomb interfère en précipitant sous forme de chlorure. le fluorure, le sulfate et le phosphate qui complexent le thorium doivent être absents au cours de la formation du complexe (2,3).

On évite dans une grande mesure l'interférence causée par l'étain, le plomb, l'uranium et le phospate en séparant le thorium de ces éléments et de divers autres éléments (silice, vanadium, chrome, manganèse, aluminium, lithium, sodium et potassium) en le précipitant sous forme d'oxydes hydratés par l'hydroxyde de sodium (4). Le processus d'échange d'ions dans lequel la colonne de résine est lavée à l'acide chlorhydrique 4 M avant l'élution du complexe anianique de sulfate de thorium par l'acide sulfurique 4 M, élimine l'interférence due au reste des éléments ci-dessus. Le cérium, le lanthane, les terres rares les plus légères, le fer, le titane, le zirconium, le calcium et le magnésium, ainsi que le manganèse, le plomb, l'aluminium, l'étain, l'uranium, le lithium, le sodium et le potassium résiduels sont séparés complètement ou presque du thorium absorbé dans ces conditions (1,5). On évite l'interférence due au fer (III) et au cérium (IV) résiduels qui peuvent être présents dans l'éluat de thorium en réduisant ces ions par l'hydrochlorate d'hydroxylamine avant la formation du complexe de thorium (1,2).

Les quantités maximales approximatives des divers éléments et anions qui peuvent être présents pendant la formation du complexe sans entraîner d'erreur appréciable dans la détermination de la teneur en thorium sont les suivantes: 3 mg de cérium (III), 8 mg d'yttrium, 30 mg de lithium, 1 000 mg de sodium, 300 mg de potassium, 90 mg de calcium, 100 mg de baryum, 0,25 mg de fer (III), 4 mg de fer (II), 80 mg d'aluminium, 60 mg de plomb, 1 mg d'uranium (VI) et 0,4 mg de phosphate. L'étain (II), l'étain (IV), le titane (IV) et le zirconium doivent être absents (2).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant de 0,001 à 0,6 % environ de thorium mais les matières qui contiennent des concentrations plus élevées peuvent aussi être analysées avec une bonne précision.

APPAREILLAGE

APPAREIL DE SÉPARATION DU THORIUM PAR ÉCHANGE D'IONS. Voir la figure 1.

CENTRIFUGEUSE. Elle doit pouvoir mettre en service des flacons à centrifuger en plastique de 250 mL.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE THORIUM à 1 mg/mL. Dissoudre 2,3923 g de nitrate de thorium tétrahydraté [$Tn(NO_3)_4.4H_2O$] dans 100 mL d'acide chlorhydrique à 50 % et diluer la solution résultante à 1 L avec de l'eau. Après étalonnage de la solution (Remarque 1), préparer une solution à 25 µg/mL en diluant de façon convenable cette solution mère. Préparer la solution diluée fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE THORIN à 0,2 % *m/v*.

RÉSINE D'ÉCHANGE CATIONIQUE "ZEROLIT 225 POLYSTYRÈNE" (réticulation à 8 %, 270-325 mailles) (Remarque 2). Laver une quantité convenable de résine bien avec de l'eau et jeter la matière fine. Utiliser la résine lavée pour préparer la colonne d'échange d'ions (Fig. 1). (Remarque 3).

ACIDE CHLORHYDRIQUE 4 M. Diluer 680 mL d'acide chlorhydrique concentré à 2 L avec de l'eau.

ACIDE CHLORHYDRIQUE 2 M. Diluer 340 mL d'acide chlorhydrique concentré à 2 L avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE 3 M. Ajouter 330 mL d'acide sulfurique concentré (lentement et tout en remuant) à 1 500 mL d'eau. Laisser la solution refroidir à la température ambiante, puis la transvaser dans un flacon volumétrique de 2 L et la diluer au volume avec de l'eau.

SOLUTION DE CHLORURE CUPRIQUE à 0,1 % *m/v*.

SOLUTION D'HYDROCHLORATE D'HYDROXYLAMINE à 10 % *m/v*. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

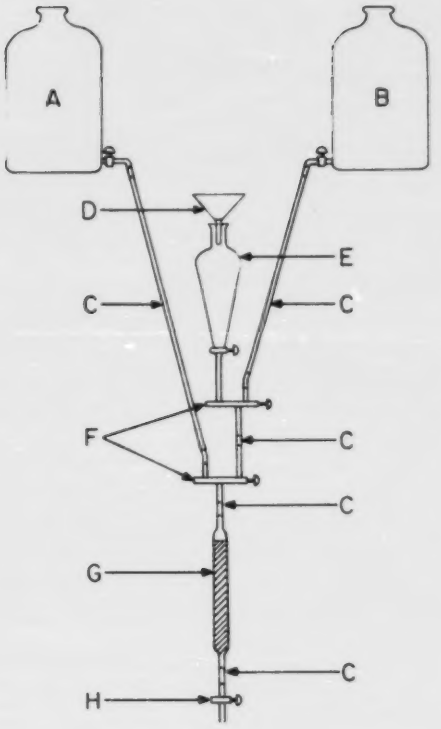

Fig. 1. - Appareil de séparation du thorium par échange d'ions

A - Réservoir d'acide sulfurique 3 M - capacité approximative 2 L - situé à 900 mm au-dessus de la colonne G d'échange d'ions
B - Réservoir d'acide chlorhydrique 4 M - capacité et position analogues à A
C - Tube en verre à joints en hypalon et pincé
D - Entonnoir en plastique
E - Entonnoir à décantation - capacité 60 mL
F - Robinet à deux voies
G - Colonne d'échange d'ions - 10 x 70 mm - fabriquée à partir d'une pipette de 10 mL
H - Robinet en Téflon

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 1 % *m/v*. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 % *v/v*.

ACIDE NITRIQUE à 0,1 % *v/v*.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Dans huit flacons volumétriques de 50 mL, ajouter à l'aide d'une burette, respectivement 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 et 25 mL de solution étalon diluée de thorium à 25 µg/mL et diluer chaque solution à environ 30 mL avec de l'eau. Ajouter 30 mL d'eau dans un neuvième flacon ce qui constitue le blanc de réactif. Ajouter successivement 2 mL d'acide chlorhydrique à 50 %, 0,5 mL de solution de chlorure cuprique à 0,1 %, 1 mL de solution d'hydrochlorure d'hydroxylamine à 10 % et 5 mL de solution de thorin à 0,2 % dans chaque flacon et bien mélanger les solutions après chaque addition. Diluer les solution résultantes au volume avec de l'eau et bien les mélanger. Mesurer l'absorbance de chacune des quatre solutions à plus faible teneur en thorium à 545 nm en prenant comme solution de référence la solution de blanc, et en utilisant des cuves de 50 mm. Mesurer de la même façon l'absorbance de chacune des six solutions à plus forte teneur en thorium en utilisant des cuves de 10 mm. Tracer la courbe de la teneur en thorium en microgrammes en fonction de l'absorbance de chaque série de mesures.

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode on utilise un blanc de réactif parallèlement aux échantillons.

Selon la teneur prévue en thorium, placer 0,1 à 0,5 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en fer de 50 mL (Remarque 4) et chauffer le creuset dans un four à moufle à 700-800°C pendant 15 min environ. Laisser refroidir le creuset, ajouter 10 fois plus de peroxyde de sodium en excès et bien mélanger. Couvrir le creuset et faire fondre avec précaution le mélange au-dessus d'une flamme libre jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement décomposé. Laisser le mélange refroidir pendant environ 5 min, puis transvaser le creuset et le couvercle dans un bécher en Téflon de 400 mL couvert, contenant 100 mL d'eau. Lorsque la réaction qui se produit est terminée, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés avec de l'acide nitrique à 0,1 %.

Ajouter 1 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % dans la solution résultante, faire bouillir pendant 5-10 min pour éliminer l'excès de peroxyde, puis laisser refroider à la température ambiante. Transvaser la solution et le précipité dans une bouteille à centrifuger en plastique de 250 mL et procéder à la centrifugation du mélange pendant 20 min. Soutirer et jeter la solution qui surnage, puis ajouter 100 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 1 % fraîchement préparée, fermer la bouteille et agiter vigoureusement. Procéder à la centrifugation du mélange pendant 20 min, puis jeter la solution qui surnage et ajouter 75 mL d'acide chlorhydrique 2 M dans la bouteille et dissoudre le précipité d'oxydes hydratés. Laver le bécher en Téflon trois fois avec des portions de 8 mL d'acide chlorhydrique 2 M et ajouter les solutions de lavage dans la bouteille.

Laver la colonne G d'échange d'ions (Fig. 1) en y faisant passer 50 mL d'acide chlorhydrique 4 M provenant du réservoir B, puis 50 mL d'acide sulfurique 3 M provenant du réservoir A, puis 100 mL d'acide chlorhydrique 4 M (Remarques 5 et 6). Jeter les solutions de lavage. À l'aide d'un entonnoir en plastique D contenant un tampon de pâte de cellulose, filtrer la solution échantillon dans un entonnoir à décantation E de 60 mL, puis par l'intermédiaire du robinet F, faire passer la solution dans la colonne G selon un débit moyen de 2 mL/min. Jeter la solution résultante. Laver la bouteille à centrifuger trois fois avec des portions d'environ 15 mL d'acide chlorhydrique 2 M, filtrer chaque portion dans l'entonnoir à décantation E, puis faire passer cette solution de lavage dans la colonne et la jeter. Laver la colonne G en y faisant passer 250-300 mL d'acide chlorhydrique 4 M au débit moyen de 2 mL/min. Jeter les solutions de lavage (Remarque 7). Enlever le thorium de la colonne par élution en y faisant passer 100 mL d'acide sulfurique 3 M au débit de 1-2 mL/min et recueillir l'éluat dans un bécher de 250 mL (Remarque 8).

Ajouter des portions de 1 mL d'acides nitrique et perchlorique concentrés aux éluats de blanc et échantillon, et faire évaporer les solutions à sec. Rincer les parois de chaque bécher

avec de l'eau, faire évaporer les solutions à sec une nouvelle fois, puis répéter les opérations de lavage et d'évaporation pour s'assurer de l'élimination complète du sulfate. Ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique à 50 %, 0,5 mL de solution de chlorure de cuivre à 0,1 % (Remarque 9), 10 mL d'eau et 1 mL de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 % dans chaque bécher et chauffer les solutions pendant 2 ou 3 min pour s'assurer de la dissolution des sels de thorium. Faire refroidir les solutions à la température ambiante, les diluer à environ 30 mL avec de l'eau et ajouter 5 mL de solution de thorin à 0,2 %. Transvaser les solutions résultantes dans des flacons volumétriques de 50 mL et les diluer au volume avec de l'eau. Procéder à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus, en utilisant des cuves de 10 ou 50 mm selon les besoins, et doser le thorium de la solution échantillon en se référant à la courbe d'étalonnage appropriée.

REMARQUES

1. Le nitrate de thorium n'est pas un bon étalon primaire. Il faut donc étalonner d'abord la solution, avant son utilisation, en précipitant le thorium sous forme d'oxalate et en calcinant l'oxalate en oxyde de thorium (6), de la façon suivante:

   Transvaser une partie aliquote de 100 mL de la solution mère dans un bécher de 400 mL et la diluer à environ 200 mL avec de l'eau. Chauffer la solution jusqu'au point d'ébullition et, tout en remuant sans interruption, ajouter lentement 60 mL de solution d'acide oxalique à 10 % bouillante. Faire bouillir la solution résultante pendant quelques minutes, puis laisser reposer à température ambiante pendant au moins 8 h ou de préférence toute une nuit. Filtrer (papier Whatman n° 42) la solution et transférer le précipité quantitativement sur le papier filtre. Laver le papier et le précipité 6-8 fois avec une solution d'acide oxalique à 2 % froide. Jeter le filtrat et les solutions de lavage. Placer le papier contenant le précipité dans un creuset de 30 mL en platine taré et brûler le papier à basse température dans un four à moufle. Calciner le précipité à 950-1 000°C pendant 1 h, puis laisser refroidir le creuset dans un dessicateur et le peser. Répéter les opérations de calcination et de pesage, jusqu'à ce que l'on obtienne une masse constante.

Le rapport mg/mL de thorium est alors:

$$= \frac{\text{masse de } ThO_2 \text{ trouvée (mg)} \times 0{,}8788}{100}$$

Le volume (mL) de la solution mère de thorium nécessaire pour préparer 500 mL d'une solution à 25 µg/mL est alors:

$$= \frac{12{,}5}{\text{mg/mL de thorium trouvé}}$$

2. Si l'on ne dispose pas de résine de dimension appropriée, on peut la préparer en tamisant le matériau à 20-400 mailles. La résine plus fine permet une meilleure séparation du thorium d'avec le zirconium et le titane (1).
3. Pour préparer la colonne d'échange d'ions, fixer un petit entonnoir au sommet de la colonne avec un tube de caoutchouc et ajouter un coulis de la résine en petites quantités jusqu'à ce que la colonne soit rempli au niveau requis.
4. Il est recommandé d'utiliser des creusets en fer pour la fusion de l'échantillon de façon à ce qu'une partie du fer serve de porteur pendant la séparation du thorium sous forme d'oxyde hydraté avec l'hydroxyde de sodium (1).
5. Il faut appliquer le même méthode de lavage avant chaque séparation subséquente du thorium par échange d'ions.
6. Pour empêcher l'air de passer dans la résine, le niveau du liquide ne doit pas descendre en-dessous de la surface de la résine pendant le lavage et les étapes suivantes.

7. La colonne de résine peut être lavée avec jusqu'à 500 mL d'acide chlorhydrique 4 M pour enlever les éléments de terres rares légères sans perdre de thorium (1).
8. On peut analyser les échantillons qui contiennent plus de 0,6 % de thorium en diluant l'éluat à un volume défini avec de l'eau dans un flacon volumétrique de dimension appropriée, puis en procédant comme décrit, en utilisant une partie aliquote convenable de la solution résultante.
9. On utilise du chlorure de cuivre pendant la formation du complexe pour améliorer le taux de réduction (par le chlorhydrate d'hydroxylamine) de petites quantités de fer (III) et de cérium (IV) qui peuvent être présentes dans l'éluat de thorium (1).

CALCUL

% ThO_2 = 1,138 x % Th

RÉFÉRENCES

1. Hunt, G.A., Guest, R.J., Ingles, J.C., Hitchen, A. et Barkley, D.J. "A manual of analytical methods used by the Canadian mining industry" (Part 2); Extraction Metallurgy Division Report EMI 74-14; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 196-200; 1974.
2. Clinch, J. "The colorimetric determination of thorium using 1-(o-arsonophenylazo)-2-naphthol-3:6-disulphonic acid"; Anal Chem Acta 14:162-171; 1956.
3. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed): New York, Interscience; 844-846; 1959.
4. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 81-85; 1938.
5. Chung, K.S. et Riley, J.P. "A scheme for the analysis of monazite and monazite contrates"; Anal Chem Acta 28:1-29; 1963.
6. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:1066; 1962.

DOSAGE DE L'ÉTAIN DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE À LA GALLÉINE ET EXTRACTION PAR L'ALCOOL APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION SOUS FORME D'IODURE

PRINCIPE

L'étain est séparé des éléments de la matrice par extraction de l'iodure d'étain et il est dosé par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance à 496 nm du complexe rouge d'étain (IV) - galène, après extraction du complexe dans de l'alcool galléine n-amylique à pH 2,25 à partir d'un milieu d'acide monochloroacétique-acide ascorbique. L'absorptivité molaire du complexe dans l'alcool n-amylique à cette longueur d'onde est $4,11 \times 10^3$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par fusion avec un mélange de carbonate de sodium et de peroxyde de sodium et le produit de fusion est dissous dans de l'acide sulfurique dilué. La silice est éliminée en la volatilisant sous forme de tétrafluorure de silicium et la solution est évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique. L'étain est séparé des éléments de la matrice par extraction au toluène de l'iodure d'étain à partir d'un milieu d'acide sulfurique 2 M-iodure de potassium 1,5 M contenant des acides tartrique et ascorabique puis il est réextrait dans une solution diluée d'hydroxyde de sodium. On dose l'étain de la solution résultante.

INTERFÉRENCES

On évite l'interférence due aux éléments qui oxydent la galléine fer (III), manganèse (VII), vanadium (V), chrome (VI) et cérium (IV) (2), et de la plupart des éléments qui forment des complexes colorés avec la galléine (bismuth, thorium, aluminium, gallium, molybdène (VI), tungstène (VI), cuivre (II), zinc, tellure (IV) et titane (IV) (2-5)) en séparant l'étain de ces éléments par extraction sous forme de l'iodure (6). L'antimoine (III) et le germanium sont partiellement co-extraits comme iodures et, s'ils sont présents en quantités modérées ils interfèrent pendant la formation du complexe. Cependant, il peut y avoir jusqu'à 3 mg d'antimoine et 2 mg de germanium dans la partie aliquote prise pour l'extraction sans que cela n'entraîne d'erreur notable dans le dosage de l'étain. Il peut y avoir jusqu'à 50 mg au moins de fer (III), d'aluminium, de zinc et de zirconium, et jusqu'à 10 mg au moins de cobalt (II), de nickel, de cadmium, de manganèse (II), de chrome (VI), de titane (IV), de vanadium (V), de molybdène (VI), de mercure (II), de gallium, d'indium, de bismuth, d'arsenic (III), (V) et de tellure (IV) sans que cela n'entraîne d'interférences (1). La présence de plus de 100 mg environ de cuivre peut entraîner une interférence avec l'extraction de l'étain par précipitation sous forme d'iodure de cuivre (7).

Plus de 1 mg de thallium (1) interfère dans l'extraction de l'étain car il forme un précipité d'iodure jaune qui reste en grande partie dans la phase de toluène. Le plomb précipite sous forme de sulfate et le tungstène forme des composés d'hydrolyse insolubles dans le milieu d'acide sulfurique utilisé par l'extraction de l'étain. Cependant, des quantités importantes de plomb et jusqu'à 10 mg environ de tungstène n'interfèrent pas si les précipités sont éliminés par filtration avant l'étape d'extraction (7). Le sélénium peut être co-extrait pendant la séparation de l'étain sous forme d'iodure (6) et peut interférer au cours de la formation du complexe (2,3). On peut éviter la réduction du fer (III) par l'iodure de potassium, qui entraîne la présence d'une grande quantité d'iode dans la phase de toluène, en le réduisant par l'acide ascorbique avant l'addition d'iodure (7). On évite l'interférence due à l'iode co-extrait en le réduisant par l'acide ascorbique avant la formation du complexe d'étain.

Remarque: La méthode d'extraction de l'iodure suivi d'absorption atomique (p. 91) pour l'étain est recommandée dans le cas d'échantillons contenant 1 % ou plus.

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant de 0,0005 à 1 % environ d'étain.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'ÉTAIN à 1 mg/mL. Préparer la solution comme décrit dans la méthode d'extraction de l'iodure suivi d'absorption atomique pour l'étain (p. 91). Diluer 20 mL avec de l'acide sulfurique à 25 %. Préparer une solution à 5 µg/mL en diluant 5 mL de la solution résultante et 20 mL d'acide chlorhydrique concentré à 200 mL avec de l'eau. Préparer la solution diluée fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE GALLÉINE (4,5-dihydroxyfluorescéine) à 0,06 % *m/V* dans l'alcool éthylique. Cette solution est stable pendant au moins un mois.

SOLUTION D'ACIDE MONOCHLOROACÉTIQUE à 40 % *m/V*. Préparer une solution fraîche tous les 5 jours.

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE, 5 % *m/V*. Préparer une solution fraîche tous les 5 jours.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 10 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE 2,8 M. Ajouter 310 mL d'acide sulfurique concentré (lentement et tout en remuant) à environ 1 600 mL d'eau dans un bécher de 2 L. Laisser la solution refroidir à la température ambiante, puis la transvaser dans un flacon volumétrique de 2 L et la diluer au volume avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE à 5 et 50 % *m/V*.

SOLUTION D'IODURE DE POTASSIUM 5,3 M (à 88 % *m/V*). Préparer un volume suffisant de la solution juste avant utilisation.

SOLUTION D'IODURE DE POTASSIUM-ACIDE SULFURIQUE 1,5 M et 2 M, respectivement. Ajouter 40 mL de solution d'iodure de potassium 5,3 M à 100 mL d'acide sulfurique 2,8 M. Préparer la solution fraîche juste avant utilisation.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 2 % *m/V*. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

ALCOOL N-AMYLIQUE. Qualité Reagent A.C.S.

TOLUÈNE. Qualité Reagent A.C.S.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Dans 6 béchers de 100 mL, ajouter à l'aide d'une burette, respectivement 1, 2, 3, 4, 5 et 6 mL de solution étalon diluée d'étain à 5 µg/mL et diluer chaque solution à 20 < 0,5 mL avec de l'acide chlorhydrique à 10 %. Ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique dans un septième bécher, ce qui constitue le blanc de réactif. Ajouter successivement 5 mL de solution d'acide monochloroacétique à 40 %, 2 mL de solution d'acide ascorbique à 5 % et 2 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré dans chaque bécher, mélanger bien les solutions, puis les faire refroidir à la température ambiante dans un bain d'eau froide. À l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH de chaque solution à 2,25 < 0,01 (Remarque 1) avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré et de l'acide chlorhydrique à 10 % si nécessaire.

Transvaser les solutions résultantes dans des entonnoirs à décantation de 60 mL marquées à environ 50 mL et les diluer au niveau avec de l'eau (Remarque 2). Ajouter exactement 1 mL de solution de galléine à 0,06 %, mélanger bien les solutions, puis les laisser reposer pendant 15 min pour achever la formation du complexe. À l'aide d'une pipette, ajouter 10 mL d'alcool n-amylique dans chaque entonnoir, puis les fermer et les agiter pendant 2 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer et jeter les couches aqueuses inférieures. Soutirer les extraits d'alcool n-amylique dans des tubes à centrifuger secs de 15 mL et procéder à leur centrifugation pendant 1 min. Mesurer l'absorbance de chaque extrait d'étain-galléine (Remarque 3) à 496 nm par rapport à l'extrait de blanc, en utilisant des cuves de 10 nm. Tracer la courbe de la teneur en étain en microgrammes en fonction de l'absorbance.

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode, on utilise un blanc de réactif parallèlement aux échantillons.

Selon la teneur en étain prévue, placer 0,25-1 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en zirconium de 30 mL ajouter des portions de 2 g de carbonate de sodium et de peroxyde de sodium et mélanger bien. Faire fondre avec précaution (pour éviter les éclaboussures) le mélange au-dessus d'une flamme libre et conserver à l'état fondu pendant environ 30 sec pour s'assurer de la décomposition complète de l'échantillon. Laisser le produit de fusion refroidir, puis placer le creuset dans un bécher de 600 mL couvert, contenant 85 mL d'acide sulfurique à 50 %. Lorsque le produit de fusion est dissous, enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'eau, puis couvrir le bécher (Remarque 4) et faire évaporer la solution à environ 125 mL. Enlever le couvercle, ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et faire évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour enlever la silice, le peroxyde d'hydrogène et l'acide fluorhydrique. Faire refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec une petite quantité d'eau et faire à nouveau évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour s'assurer de l'élimination complète de l'acide fluorhydrique (Remarque 5). Laisser refroidir la solution à la température ambiante, puis couvrir le bécher et ajouter 10 mL de solution d'acide tartrique à 25 % et 100 mL d'eau. Chauffer la solution pour dissoudre les sels solubles, puis la refroidir à la température ambiante et, si nécessaire, la filtrer (papier Whatman n° 541) dans un flacon volumétrique de 250 mL. Laver le bécher 3 fois avec de petites quantités d'eau. Laver le papier une fois avec de l'acide sulfurique à 5 % provenant d'une flacon laveur en plastique, puis le laver avec de l'eau. Jeter le papier. Diluer le filtrat au volume avec de l'eau (Remarques 6 et 7).

Transvaser une partie aliquote de 20-25 mL contenant jusqu'à 1 mg environ d'étain dans une entonnoir à décantation de 125 mL marquée à environ 50 mL et, si nécessaire, diluer la solution au niveau avec de l'acide sulfurique 2,8 M. Ajouter 0,2 g d'acide ascorbique et mélanger la solution bien, puis ajouter 20 mL de solution d'iodure de potassium 5,3 M et 15 mL de toluène. Boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 2 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer la couche aqueuse inférieure dans un second entonnoir de décantation de 125 mL. Laver la tige de la première ampoule avec de l'acide sulfurique 2,8 M d'un flacon laveur en plastique et recueillir les solutions de lavage dans la seconde ampoule. Ajouter environ 1 mL de solution d'iodure de potassium 5,3 M dans la première ampoule contenant l'extrait et, sans mélanger, soutirer la couche aqueuse résultante dans la seconde ampoule et laver à nouveau la tige de la première ampoule avec de l'acide sulfurique 2,8 M (Remarque 8). Ajouter 10 mL de toluène dans la seconde ampoule et extraire la solution une nouvelle fois en l'agitant pendant 2 min. Soutirer et jeter la phase aqueuse. Ajouter le second extrait au premier extrait et, alors que la tige de la seconde ampoule se trouve dans le col de la première rincer les parois de l'entonnoir avec du toluène provenant d'un flacon laveur en plastique. Soutirer et jeter la phase acqueuse résiduelle qui reste dans la première ampoule puis ajouter 10 mL de solution d'iodure de potassium 1,5 M acide sulfurique 2 M fraîchement préparée, boucher l'entonnoir et le retourner sans mouvement brusque 6 à 8 fois. Soutirer et jeter la couche acqueuse. Répéter l'étape de lavage, puis soutirer la couche aqueuse et laver la tige de l'entonnoir pour enlever la solution de lavage résiduelle.

Ajouter 10 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 2 % aux extraits combinés, puis boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Laisser les couches se séparer, puis soutirer la couche aqueuse inférieure dans un bécher en Téflon de 100 mL et laver la tige de l'entonnoir avec de l'eau. Traiter deux nouvelles fois l'extrait en l'agitant pendant 30 sec à chaque fois avec des portions de 5 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 2 % et combiner les couches aqueuses avec la première (Remarque 9).

Si la partie aliquote prise pour l'extraction contient plus de 30 mg d'étain, faire évaporer les solutions échantillons et de blanc à environ 30 mL et les laisser refroidir à la température ambiante. Transvaser les solutions dans

des flacons volumétriques de dimensions appropriées (50-550 mL) et les diluer au volume avec de l'eau. Transvaser une partie aliquote identique convenable (10-20 mL) de chaque solution dans des béchers de 100 mL et, si nécessaire, les diluer à 20 < 0,5 mL avec de l'eau. Ajouter successivement 2 mL d'acide chlorhydrique concentré, 5 mL de solution d'acide monochloroacétique à 40 % et 2 mL de solution d'acide ascorbique à 5 % dans chaque solution. Mélanger les solutions bien, puis ajouter 2 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré, laisser refroidir les solutions à la température ambiante dans un bain d'eau froide et procéder au réglage du pH, à la formation du complexe et à l'extraction du complexe d'étain-galléine comme décrit ci-dessus. Mesurer l'absorbance de l'extrait d'échantillon en fonction de celle de l'extrait de blanc de réactif et déterminer la teneur en étain de la partie aliquote en se référant à la courbe d'étalonnage.

Si la partie aliquote prise contient 30 mg ou moins d'étain, faire évaporer avec soin les solutions échantillons et de blanc jusqu'à ce que les sels de sodium commencent à se former (Remarque 10). Laisser refroidir les béchers et ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique à 10 % et les volumes recommandés des solutions d'acides monochloroacétique et ascorbique, puis ajouter 1 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré au lieu de 2 mL et procéder à la formation du complexe ainsi qu'au dosage de l'étain comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. Le pH-mètre utilisé doit être capable de permettre de mesurer le pH à < 0,01 près. Étant donné la forte absorbance de la galléine (environ 0,24 dans une cuve de 10 mm dans les conditions décrites) dans la gamme de pH requise pour la formation du complexe d'étain, on peut obtenir des résultats erratiques pour l'étain si le volume de la solution de galène n'est pas contrôlé de façon stricte et si le pH des solutions d'étain varie de plus de < 0,01 par rapport à celui de la solution de blanc de réactif.
2. Le volume de la phase aqueuse avant l'extraction doit être relativement constant de façon à éliminer les changements de volume de l'extrait dus à la solubilité de l'alcool n-amylique dans l'eau, c'est-à-dire 2,19 % en masse à 25°C.
3. L'absorbance de l'extrait à l'alcool n-amylique du complexe d'étain-galléine demeure constante pendant environ 3 heures.
4. Pour éviter la perte par éclaboussure, la solution doit être conservée presque complètement couverte pendant l'évaporation jusqu'à ce que la presque totalité du peroxyde d'hydrogène ait été éliminée.
5. L'étain ne sera pas extrait quantitativement sous forme d'iodure si l'acide fluorhydrique n'est pas totalement éliminé par évaporation. De la même façon, l'extraction ne sera pas quantitative si une trop grande partie de l'acide sulfurique est éliminée par évaporation.
6. Si l'échantillon contient du plomb, le sulfate de plomb peut précipiter après la filtration et la dilution de la solution. On peut laisser reposer la solution jusqu'à ce que le précipité se soit déposé, ou qu'une portion convenable puisse être filtrée (papier Whatman n° 42 sec).
7. Si l'échantillon contient du tungstène, tous les composés insolubles de tungstène, qui précipitent après la filtration et la dilution de la solution au volume, peuvent être éliminés avant l'extraction de l'iodure d'étain en filtrant une portion convenable de la solution comme décrit à la remarque 6.
8. Ce processus permet de transvaser dans la seconde ampoule la phase acqueuse qui demeure dans l'ouverture du robinet.
9. On peut utiliser le toluène pour des extractions subséquentes si les phases de toluène sont combinées dans un grand entonnoir de décantation et lavées deux fois par agitation avec une solution d'hydroxyde de sodium d'environ 3 % puis laver trois fois par agitation avec de l'acide sulfurique à 10 %.
10. On peut avoir un résultat faible pour le dosage de l'étain si la solution peut être

évaporée à sec et si les sels résultants sont fortement chauffés.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut servir au dosage de l'étain dans l'acier et les alliages à base de cuivre, d'aluminium, de zinc et de zirconium (1).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Determination of tin in ores, steel and alloys with gallein after extraction as the iodide", Mineral Sciences Division Bulletin TB 1195; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1974.

2. Heegn, H. "Spectrophotometric determination of small tin content in ores and dressing products"; Freiberg Forschungsh A 455:47-61; 1969.

3. Mah, D.C. et Tupper, W.M. "The gallein colorimetric method for determining tin: and evaluation"; Department of Geology Paper 66-2; Carleton University (Canada); 1966.

4. Wood, G.A. "A rapid method for the determination of small amounts of tin in soils"; Imp Coll Sci and Technology, Geochem Prospecting Res Centre (London) Technical Communication n° 11; 1956.

5. McDonald, A.J. et Stanton, R.E. "The spectrophotometric determination of tin in soil with gallein"; Analyst 87:600-608; 1962.

6. Byrne, A.R. et Gorenc, D. "The toluene extraction for some elements as iodides from sulfuric acid-potassium iodide media. Application of neutron activation analysis - Part I: extraction gehaviour of As, Au, Bi, Br, Cd, Cu, Ga, Ge, In, Hg, Mo, Pb, b, Se, Sn, W and Zn"; Anal Chim Acta 59:81-89; 1972.

7. Donaldson, E.M. "Determination of tin in ores, steel and alloys by atomic-absorption spectrophotometry after separation by extraction as the iodide"; Talanta 27:499-505; 1980.

DOSAGE DU TITANE DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE AU PEROXYDE D'HYDROGÈNE

PRINCIPE

Le titane est dosé par mesure spectrophotométrique à 410 nm, de l'absorbance d'une solution du complexe jaune-orange de titane (IV)-peroxyde d'hydrogène formé dans un milieu d'acide sulfurique 0,9 M en présence d'acide phosphorique (1,2).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par fusion avec du pyrosulfate de potassium. Le produit fondu est dissous dans de l'acide sulfurique dilué. On dose le titane dans la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

On évite l'interférence due aux ions colorés (nickel, chrome (III), et uranium) en utilisant comme solution de référence une partie aliquote de la solution d'échantillon non traitée au peroxyde d'hydrogène. L'acide phosphorique élimine l'interférence due au fer (III) en formant un complexe de phosphate ferrique incolore.

Les éléments qui forment des complexes colorés avec le peroxyde d'hydrogène (vanadium, molybdène et niobium) et les anions qui forment des complexes avec le titane (fluore) créent des interférences dans cette méthode (1,2).

REMARQUE

1. Dans le cas des échantillons contenant du vanadium et de grandes quantités de molybdène et de tungstène, on recommande de doser le titane par la méthode spectrophotométrique au diantipyrylméthane (p.228).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons contenant près de 0,05 à 10 % de titane, mais elle peut aussi servir à l'analyse des matières à plus fortes concentrations avec une précision convenable.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE TITANE à 0,5 mg/mL. Dissoudre 0,4170 g de dioxyde de titane pur en le chauffant dans un Erlenmeyer de 300 mL avec 10 g de sulfate d'ammonium et 20 mL d'acide sulfurique concentré. Refroidir, puis, en se servant de l'acide sulfurique à 5 % pour le lavage de l'Erlenmeyer. Transvaser la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 500 mL contenant environ 400 mL d'eau. Diluer la solution à 480 mL environ avec de l'acide sulfurique à 5 %, refroidir à la température ambiante et compléter au volume avec la même solution.

PEROXYDE D'HYDROGÈNE, 3 % *m/V*. Diluer 10 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % jusqu'à 100 mL avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % et 5 % *V/V*.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Dans huit flacons volumétriques de 100 mL, ajouter à l'aide d'une burette respectivement 0,5; 1,5; 2; 4; 6; 10 et 14 mL de la solution étalon de titane à 0,5 mg/mL et diluer chacune de ces solutions à environ 50 mL avec de l'acide sulfurique à 5 %. Ajouter 50 mL d'acide sulfurique à 5 % dans un neuvième flacon pour former le blanc. Ajouter 3 mL d'acide phosphorique concentré dans chaque flacon, mélanger bien puis ajouter 5 mL de peroxyde d'hydrogène à 3 %, et diluer toutes ces solutions aux traits de jauge avec de l'acide sulfurique à 5 %. Déterminer l'absorbance de chacune des quatre premières solutions de titane-peroxyde d'hydrogène, à 410 nm, par comparaison avec le blanc comme solution de référence, en utilisant des cuves de 50 mm. Déterminer l'absorbance de chacune des cinq dernières solutions de la même manière, avec des cuves de 10 mm. Tracer la courbe des microgrammes de titane en fonction de l'absorbance pour chaque série de mesure.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, on utilise un blanc de réactif parallèlement aux solutions de prise.

Placer 0,5 g d'échantillon en poudre dans un creuset de 50 mL en Vitréosil, ajouter environ 10 g de pyrosulfate de potassium, mélanger bien et faire fondre avec précaution (pour éviter les éclaboussures) le mélanger sur une flamme nue pendant 15-20 min. Refroidir, puis placer le creuset et son contenu dans un bécher de 400 mL contenant environ 100 mL d'acide sulfurique à 5 %, et chauffer à feu doux pour dissoudre le produit fondu. Enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'acide sulfurique à 5 %, et filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 30). Recueillir le filtrat dans un flacon volumétrique de 250 mL, laver le bécher, le papier et le résidu à l'acide sulfurique à 5 % (Remarque 1). Diluer la solution obtenue au trait de jauge avec de l'acide sulfurique à 5 %.

Verser deux parties aliquotes identiques de 25-50 mL des solutions de blanc et de prise dans des flacons volumétriques de 10 mL. Si nécessaire, diluer à 50 mL environ avec de l'acide sulfurique à 5 %, puis sans ajouter de solution de peroxyde d'hydrogène à une partie aliquote de chaque solution, procéder à la formation du complexe, tel que décrit précédemment. Mesurer l'absorbance des solutions de blanc et de prise en utilisant des cuves de 10 ou 50 mm, suivant le cas, par comparaison avec les solutions correspondantes auxquelles le peroxyde d'hydrogène n'a pas été additionné. Corriger l'absorbance de la solution de prise en soustrayant la valeur obtenue avec le blanc et déterminer la teneur en titane de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage appropriée.

REMARQUES

1. Si l'on présume l'existence de silicates contenant du titane dans le résidu, procéder comme suit (3):

   Transférer quantitativement le résidu sur le papier filtre et placer le papier filtre et son contenu dans un creuset de 30 mL en platine. Brûler le papier à basse température et calciner à 600°C environ. Refroidir le creuset et ajouter 4 mL d'acide sulfurique à 50 % et des portions de 3 mL d'acides nitrique et fluorhydrique concentrés. Chauffer à feu doux pour permettre la décomposition du résidu, puis évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du creuset avec de l'eau et évaporer la solution à sec. Faire fondre le résidu avec une petite quantité de pyrosulfate de potassium et dissoudre le produit fondu en chauffant à feu doux dans environ 15 mL d'acide sulfurique à 5 %. Si nécessaire, filtrer la solution en rinçant ensuite le creuset et le papier avec de l'acide sulfurique à 5 %. Ajouter la solution obtenue au filtrat initial, diluer le mélange au trait de jauge avec de l'acide sulfurique à 5 %, et procéder tel que décrit.

CALCUL

% TiO_2 = 1,668 x % Ti

AUTRES APPLICATIONS

Avec certaines modifications de la technique de décomposition et avec une séparation convenable du titane, d'avec le vanadium, du molybdène et du niobium, cette méthode peut être utilisée pour doser le titane dans le fer et l'acier ainsi que dans les roches et minéraux silicatés (1).

RÉFÉRENCES

1. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York, Interscience; 868-881; 1959.

2. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 576-584; 1953.

3. Scott, W.W. et Furman, N.H. "Standard methods of chemical analysis" (5th ed); London, The Technical Press; 1:995; 1939.

DOSAGE DU TITANE DANS LES MINERAIS DE MOLYBDÈNE, DE TUNGSTÈNE ET DE FER DANS LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS SOLUBLES DANS LES ACIDES, PAR LA MÉTHODE AU DIANTIPYRYLMÉTHANE

PRINCIPE

Cette méthode implique la séparation du titane d'avec les éléments de la matrice par extraction sous forme de cupferrate, ou du fer d'avec le titane par électrolyse avec une cathode au mercure (2). Le titane est dosé par mesure spectrophotométrique, à 390 nm, de l'absorbance d'une solution du complexe 1:3 jaune de diantipyrylméthane-titane (IV) dans un milieu acide chlorhydrique 1 M. L'absorptivité molaire du complexe, à 390 nm, est de $1{,}48 \times 10^3$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

GÉNÉRALITÉS

Les minerais de molybdène et de tungstène sont décomposés avec les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et sulfurique et la solution est évaporée jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Les matières insolubles dans les acides sont éliminées par filtration, calcinées et fondues avec du pyrosulfate de potassium. Le produit fondu est dissous dans de l'acide sulfurique dilué et la solution obtenue est ajoutée au filtrat initial. Le titane est ensuite séparé du molybdène et du tungstène par extraction au chloroforme du complexe titane-cupferron à partir d'un milieu de tartrate d'ammonium-acide éthylènediamine-tétracétique (EDTA)-sulfite de sodium. Le titane de l'extrait est finalement transformé en sulfate de titane et l'on dose le titane de la solution obtenue.

Les minerais de fer, les roches et minéraux silicatés sont décomposés tel que décrit précédemment. Les grandes quantités de fer sont éliminées par électrolyse sur une cathode de mercure. On dose en dernier lieu le titane de la solution obtenue, ou de la solution antérieure, en l'absence de grandes quantités de fer.

INTERFÉRENCES

Les ions colorés (chrome (III), chrome (VI), cuivre, cobalt, nickel et molybdène), les éléments qui ne peuvent être maintenus en solution pendant la formation du complexe (p. ex., le tunstène) et les ions formant des complexes colorés avec le diantipyrylméthane dans un milieu d'acide chlorhydrique 1 M (fer (III) et vanadium (V)) créent des interférences dans le dosage du titane avec le diantipyrylméthane. On évite l'interférence de tous les éléments susmentionnés, le fer excepté, dans la méthode d'analyse des minerais de molybdène et de tungstène, en séparant le titane de ces éléments de divers autres (zinc, cadmium, bismuth, et ion phosphate par exemple) par extraction au chloroforme du complexe titane-cupferron à partir d'un milieu ammoniacal (pH 8) en présence de tartrate d'ammonium et d'EDTA comme agents complexants (1).

Pendant l'extraction, l'interférence du manganèse qui est oxydé par l'air en manganèse trivalent dans un milieu alcalin et qui entraîne par la suite une extraction incomplète du titane, probablement en raison de sa réduction catalytique en titane (III), est éliminée avec le sulfite de sodium. Le fer est partiellement extrait en même temps en complexe de cupferron dans les conditions utilisées pour la séparation du titane. Cependant, on élimine l'interférence due au fer en le réduisant à l'état divalent avec l'acide ascorbique avant la formation du complexe. Jusqu'à 20 mg de fer et jusqu'à 5 mg de chacun des autres éléments qui sont partiellement extraits (zirconium, thorium, étain (IV), aluminium, antimoine (III) peuvent être présents dans la solution ou la partie aliquote analysée sans influer sur le résultat du dosage du titane (1).

Dans la méthode d'analyse des minerais de fer et des roches et minéraux silicatés, on évite l'interférence de plus de 20 mg de fer et celle des ions colorés en éliminant ces ions par électrolyse sur cathode de mercure. Des quantités de vanadium, de cobalt, de nickel et de molybdène allant jusqu'à environ 1 mg, ou de cuivre jusqu'à

3 mg, ne faussent pas de façon considérable le résultat du dosage du titane (1,2).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux minerais de molybdène et de tunsgtène contenant près de 0,01 à 5 % de titane et aux minerais de fer, aux roches et minéraux silicatés contenant près de 0,005 à 6 % de titane.

APPAREILLAGE

CATHODE DE MERCURE

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE TITANE à 0,2 mg/mL. Dissoudre 0,1668 g de dioxyde de titane pur en le chauffant dans un Erlenmeyer de 125 mL avec 8 g de sulfate d'ammonium et 25 mL d'acide sulfurique concentré. Refroidir et en lavant l'Erlenmeyer avec de l'acide sulfurique à 5 %, transvaser la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 500 mL contenant environ 350 mL d'eau. Diluer la solution à environ 480 mL avec de l'acide sulfurique à 5 %, refroidir à la température ambiante et compléter au volume avec la même solution. Diluer 10 mL de cette solution mère à 200 mL avec de l'acide sulfurique à 5 %; on obtient une solution à 10 µg/mL. Préparer une solution fraîche au besoin.

SOLUTION DE DIANTIPYRYLMÉTHANE à 3 % *m/V*, dans de l'acide chlorhydrique 1 M. Dissoudre 6 g de 4,4'-diantipyrylméthane dans 50 mL d'eau contenant 17 mL d'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 10 mL de solution d'acide ascorbique à 10 %, filtrer la solution et diluer à 200 mL avec de l'eau. Préparer une nouvelle solution tous les deux jours.

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE à 10 % *m/V*. Préparer une nouvelle solution tous les deux jours.

SOLUTION DU SEL DISODIQUE DE L'ACIDE ÉTHYLÈNEDIAMINE-TÉTRACÉTIQUE (EDTA) à 10 % *m/V*. Dissoudre 20 g du réactif dans environ 150 mL d'eau chaude, refroidir et diluer à 200 mL.

SOLUTION DE TARTRATE D'AMMONIUM 25 % *m/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE 9 M. Diluer 385 mL d'acide chlorhydrique concentré à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE CUPFERRON à 5 % *m/V*. Préparer une solution fraîche.

SOLUTION DE SULFITE DE SODIUM à 10 % *m/V*. Préparer une solution fraîche.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % et 5 % *V/V*.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 50 % et 25 % *m/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 25 % *V/V*.

CHLOROFORME - Qualité Reagent A.C.S.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Placer 5 mL d'acide sulfurique à 50 % dans 6 béchers de 10 mL, puis à l'aide d'une burette, ajouter aux 5 derniers respectivement 1, 2, 3, 5, et 7,5 mL de la solution étalon de titane diluée à 10 µg/mL. Le contenu du premier bécher constitue le blanc. Ajouter à chaque bécher 2 mL de solution de tartrate d'ammonium à 25 % et 5 mL d'acide ascorbique à 10 % à l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de la solution obtenue à $6,5 \leq 0,5$ (Remarque 1) avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique 9 M, transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL et refroidir à la température ambiante. Ajouter 10 mL de la solution de diantipyrylméthane à 3 %, diluer au trait de jauge avec de l'eau, mélanger et laisser reposer la solution pendant 30 min au moins pour compléter la formation du complexe (Remarque 2). Déterminer l'absorbance de chaque solution à 390 nm par comparaison avec le blanc comme solution de référence en utilisant des cuves de 40 mm. Tracer la courbe en microgrammes du titane en fonction de l'absorbance.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, on utilise un blanc de réactif avec les échantillons.

A - Minerais de molybdène et de tungstène

Placer 0,25-0,5 g d'échantillon en poudre suivant la teneur présumée en titane, dans un bécher de 250 mL en Téflon et ajouter 15 mL d'acide sulfurique à 50 % et des portions de 5 mL d'acide sulfurique à 50 % et des portions de 5 mL des acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique concentrés. Placer un couvercle en Téflon sur le bécher et chauffer à feu doux jusqu'à la décomposition complète des silicates et des matières solubles dans les acides, enlever ensuite le couvercle et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'acide sulfurique à 5 % et évaporer de nouveau la solution jusqu'aux fumées pour assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique. Refroidir, ajouter 40 mL d'acide sulfurique à 5 %, et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles (Remarque 3). Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un flacon volumétrique de 250 mL en utilisant de l'acide sulfurique à 5 % pour rincer le bécher, le papier et le résidu, et transférer le résidu quantitativement sur le papier filtre.

Transférer le papier et le contenu dans un creuset de 30 mL en Vitréosil, brûler le papier à basse température et calciner à 600°C environ. Faire fondre le résidu avec 2 g de pyrosulfate de potassium, refroidir et transférer le creuset et le contenu dans un bécher de 250 mL. Ajouter 50 mL d'acide sulfurique à 5 % et 10 mL de solution de tartrate d'ammonium à 25 %, faire bouillir pour dissoudre le produit fondu et enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'acide sulfurique à 5 % (Remarque 4). Si nécessaire, filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 42) dans le récipient contenant le filtrat initial, en utilisant de l'acide sulfurique pour rincer le bécher et le papier. Refroidir la solution combinée à la température ambiante, et compléter au volume avec de l'acide sulfurique à 5 %.

Transvaser une partie aliquote de 10-25 mL, contenant jusqu'à 0,5 mg environ de titane (Remarque 5) dans un bécher de 250 mL et diluer à environ 25 mL avec de l'acide sulfurique à 5 %. Ajouter successivement suffisamment de solution de tartrate d'ammonium à 25 % afin d'assurer la présence de l'équivalent à environ 5 mL, 5 mL de solution d'EDTA à 10 %, 10 mL solution de sulfite de sodium à 10 % et un petit morceau de papier tournesol rouge. Neutraliser approximativement la solution obtenue avec de l'hydroxyde de sodium à 50 %. Laisser la solution refroidir à la température ambiante puis, en employant un pH-mètre, amener le pH à $0,8 < 0,1$ avec de l'hydroxyde de sodium à 25 % et l'acide chlorhydrique à 25 % suivant le cas. Transvaser la solution dans un entonnoir à décantation de 125 mL et ajouter 10 mL de solution de cupferron à 5 % (Remarque 6). Mélanger la solution, ajouter 5 mL de chloroforme, boucher et agiter pendant 2 min. Attendre quelques minutes pour que les phases se séparent et soutirer la couche organique dans un bécher de 100 mL. Extraire de nouveau la solution de prise 3 fois de plus en utilisant chaque fois 5 mL de chloroforme, et en agitant pendant 2 min (Remarque 7). Ajouter ces extraits au premier, et évaporer les extraits combinés à sec dans un bain-marie. Ajouter au résidu obtenu des portions de 5 mL d'acide sulfurique à 50 %, d'eau et des acides chlorhydrique et nitrique concentrés. Couvrir le bécher et faire bouillir la solution pour détruire les substances organiques, retirer alors le couvercle et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique (Remarque 8). Refroidir, rincer les parois du bécher avec une petite quantité d'acide sulfurique à 5 % et évaporer de nouveau la solution jusqu'aux fumées (Remarque 8). Si la partie aliquote analysée contient 75 µg de titane, diluer les solutions de prise et de blanc en ajoutant environ 5 mL d'acide sulfurique à 5 %, et en omettant l'addition des 5 mL d'acide sulfurique à 50 %, procéder (Remarque 9) à la formation du complexe titane-diantipyrylméthane tel que décrit précédemment. Mesurer l'absorbance de la solution de prise par comparaison avec le blanc et déterminer la teneur en titane de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage.

Si la partie aliquote contient plus de 75 µg de titane, diluer les solutions de prise et

de blanc en ajoutant environ 10 mL d'acide sulfurique à 5 %. Si nécessaire, filtrer les solutions (papier filtre Whatman n° 40) dans des flacons volumétriques de 50 mL, en utilisant de l'acide sulfurique à 5 % pour rincer le bécher et le papier, et compléter au volume avec la même solution. Transvaser des parties aliquotes identiques de 5 ou 10 mL des deux solutions dans des béchers de 100 mL, ajouter suffisamment d'acide sulfurique à 50 % (c'est-à-dire 4 ou 3 mL respectivement) afin d'assurer la présence de l'équivalent à environ 2,5 mL d'acide concentré (Remarque 10) et procéder à la formation du complexe et au dosage du titane tel que décrit précédemment.

B - Minerais de fer, roches et minéraux silicatés solubles dans les acides

a) Teneur en titane inférieure ou égale à 0,03 %

Décomposer 0,5 g d'échantillon en poudre par la méthode décrite dans le mode opératoire A, en utilisant 10 mL d'acide sulfurique à 50 % au lieu de 15 mL. Répéter, si nécessaire, l'addition des acides fluorhydrique, chlorhydrique et nitrique jusqu'à la décomposition complète de l'échantillon. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anhydrique sulfurique. Répéter 2 fois de plus le lavage et l'évaporation pour éliminer complètement l'acide fluorhydrique, ajouter alors 40 mL d'acide sulfurique à 5 % et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Si nécessaire (Remarque 11) filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 42) dans un flacon volumétrique de 500 mL en utilisant de l'acide sulfurique à 5 % pour laver le bécher et le papier. Compléter au volume avec la même solution.

Transvaser une partie aliquote de 100 mL de la solution obtenue dans une cuve à cathode de mercure et électrolyser la solution pendant 1 h avec un courant de 10 ampères environ. Filtrer l'électrolyte (papier filtre Whatman n° 541) dans un bécher de 250 mL en utilisant de l'acide sulfurique à 5 % pour rincer la cellule cathodique et le papier. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré pour volatiliser les sels résiduels de mercure et évaporer la solution de sorte qu'elle ne contienne plus que, 2,5 mL environ d'acide sulfurique (Remarque 8). Diluer les solutions de blanc et de prise en ajoutant environ 5 mL d'acide sulfurique à 5 %, puis procéder à la formation du complexe et à la détermination de la teneur en titane tel que décrit précédemment.

b) Teneur en titane supérieure à 0,03 %

Décomposer 0,25-0,5 g d'échantillon, suivant la teneur présumée en titane, par la méthode décrite précédemment. Après avoir évaporer 3 fois la solution obtenue jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique et après dissolution des sels dans 40 mL d'acide sulfurique à 5 %, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 42), si nécessaire (Remarque 11) dans un flacon volumétrique de volume approprié (250-1 000 mL) en utilisant de l'acide sulfurique à 5 % pour rincer le bécher et le papier. Diluer la solution au volume avec la même solution (Remarque 12).

Transvaser une partie aliquote de 5 ou 10 mL des solutions de blanc et de prise dans les béchers de 100 mL, ajouter suffisamment d'acide sulfurique à 50 % afin d'assurer la présence de l'équivalent à environ 2,5 mL d'acide concentré et doser le titane de la partie aliquote tel que décrit précédemment.

REMARQUES

1. Ce réglage du pH suffit même si la solution devient chaude à ce stade.
2. Le complexe de titane-diantipyrylméthane formé dans ces conditions est stable pendant trois jours au moins (1).
3. Le tungstène présent se trouve à ce stade sous forme de trioxyde hydraté, jaune et insoluble; il constitue une partie du résidu insoluble dans l'acïde obtenu après filtration.
4. Si la prise contient une quantité appréciable de tungstène, la solution du produit fondu peut être trouble ou peut contenir un précipité blanc. Dans ce cas, ajouter suffisamment d'hydroxyde de sodium à 50 % pour clarifier la solution; puis en utilisant un papier tournesol comme indicateur, neutraliser approximativement la solution obtenue avec

de l'acide sulfurique à 50 %, ajouter 10 mL en excès et procéder tel que décrit.

5. Jusqu'à 0,5 mg au moins de titane peut être séparé de grandes quantités de molybdène et de tungstène ainsi que de divers autres éléments, dans l'étape subséquente de l'extraction cupferron-chloroforme (1). Des quantités plus importantes peuvent probablement être extraites si on emploie plus de cupferron et si on augmente le nombre d'extractions.
6. Le complexe jaune caractéristique du complexe titane-cupferron qui précipite en milieu acide, ne précipite pas et ne peut être observé à l'oeil en milieu alcalin (1).
7. Une solution de cupferron additionnelle n'est pas nécessaire à ce stade parce que l'excès de cupferron, contrairement à l'extraction en milieu acide, n'est pas extrait en milieu alcalin (1).
8. Il faut s'assurer que la solution soit évaporée juste au début de l'émanation des fumées d'anydride sulfurique. Si la solution entière est analysée, environ 2,5 mL d'acide sulfurique concentré devrait être présent avant la formation du complexe (Remarque 10). Les solutions de titane à l'acide sulfurique ou acides ne devraient pas être évaporées à sec ou presqu'à sec: il peut en découler de faibles résultats dand le dosage du titane, car les sels déposés ne sont pas facilement dissous de nouveau (3).
9. Si la solution n'est pas complètement claire après réglage du pH à 6,5 $\pm$ 0,5 et acidification avec l'acide chlorhydrique 9 M, elle peut être clarifiée par filtration avant l'addition de la solution de diantipyrylméthane.
10. Si la solution, ou la partie aliquote, contient moins de 2,5 mL environ d'acide sulfurique concentré, on peut obtenir des résultats légèrement faibles dans le dosage du titane, peut-être à cause de l'hydrolyse partielle du titane pendant le réglage du pH (1).
11. Les solutions de roches et minéraux silicatés peuvent contenir du sulfate de calcium insoluble à ce stade; il peut être éliminé par filtration et jeté. Si la solution de minerai de fer contient un résidu insoluble dans l'acide, procéder comme suit:

    Transférer quantitativement le résidu sur un papier filtre, puis placer le papier et le contenu dans un creuset de 30 mL en platine, calciner et faire fondre le résidu tel que décrit au mode opératoire A. Dissoudre le produit fondu dans 50 mL d'acide sulfurique à 5 % et ajouter la solution obtenue au filtrat initial. Diluer la solution combinée au volume avec de l'acide sulfurique à 5 %, et procéder tel que décrit.
12. Si la prise contient une quantité appréciable de chrome ou d'autres ions colorés, ils peuvent être séparés du titane, à ce stade, par électrolyse sur cathode de mercure tel que décrit au mode opératoire B a). Avec cette technique de séparation, évaporer l'électrolyse tel que décrit, diluer la solution finale à 100 mL avec de l'acide sulfurique à 5 % et procéder au dosage du titane tel que décrit.

CALCUL

$\% TiO_2 = 1,668 \times \% Ti$

AUTRES APPLICATIONS

Avec des modifications au mode de décomposition, cette méthode peut être employée pour doser le titane dans l'aluminium métallique après séparation du titane par extraction au chloroforme de son complexe avec le cupferron à partir d'un milieu d'acide sulfurique à 10 %; dans les alliages à base d'aluminium, après séparation des divers éléments interférants par électrolyse sur cathode de mercure, suivie de la séparation du titane de l'aluminium tel que décrit précédemment; dans la fonte, l'acier et les alliages à base de nickel, après séparation des éléments de la matrice par électrolyse sur cathode de mercure (2).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Determination of titanium in high-purity molybdenum and tungsten metals with diantipyrylmethane after separation by extraction of its cupferron complex"; Talanta 16:1505-1511; 1969.

2. Rolko, V.H.E. "Spectrophotometric determination of titanium in iron, steel, non-ferrous alloys and silicate rocks with diantipyrylmethane"; Mineral Sciences Laboratories Division Report MRP/MSL 80-105(IR); Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1980.

3. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. and Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 577; 1953.

DOSAGE DU TUNGSTÈNE DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE DU THIOCYANATE

PRINCIPE

Cette méthode (1) est une modification de celle de Freund et coll (2); elle est basée sur la formation du complexe jaune thiocyanate-tungstène après réduction du tungstène par le chlorure stanneux en milieu acide sulfurique 3,6 M - acide chlorhydrique 4,7 M environ. Le tungstène est dosé par mesure spectrophotométrique à 402 nm, de l'absorbance du complexe. L'absorptivité molaire du complexe à cette longueur d'onde est 1,15 x 10^3 $L.mol^{-1}.mm^{-1}$.

GÉNÉRALITÉS

Les minerais pauvres et les produits de traitement contenant des minéraux de tungstène autres que la wolframite (scheelite, ferbérite et hubnérite par exemple) sont décomposés par les acides chlorhydrique, fluorhydrique et phosphorique. La solution est évaporée jusqu'à la formation d'une pâte et la pâte est dissoute dans de l'acide chlorhydrique dilué. En présence de fer et de molybdène, le fer est séparé du molybdène et du tungstène par extraction à l'éther isopropylique de son complexe chloré. La solution obtenue, en l'absence de fer et de molybdène, est en dernier lieu analysée pour y doser le tungstène.

Les minerais riches ainsi que les minerais qui contiennent de la wolframite sont décomposés par fusion avec du bisulfate de sodium et le produit fondu est dissous dans une solution d'acide tartrique dilué. On dose le tungstène de la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

Il y a interférences des ions colorés (chrome, nickel, cobalt et vanadium) et des ions qui forment des complexes de thiocyanates colorés (uranium, titane et niobium) dans les conditions de la formation du complexe de tungstène (1). La partie aliquote servant à l'analyse peut contenir jusqu'à 3 mg de nickel, de cobalt ou de titane sans fausser de façon sensible le dosage du tungstène (3).

Des quantités modérées d'aluminium, d'antimoine, de bismuth, de plomb, de manganèse, de zirconium et de fer et de grandes quantités de tartrate, de phosphate et de borate ne créent pas d'interférences (1,4). L'arsenic, le sélénium et le tellure interfèrent car ils sont réduits à l'état élémentaire avec le chlorure stanneux. Les grandes quantités de cuivre interfèrent en précipitant sous forme de thiocyanate cuivreux (4).

La présence du molybdène, en même temps que le fer, entraîne des résultats élevés dans le dosage du tungstène. Cette interférence est essentiellement éliminée, après la décomposition de l'échantillon par des acides, en séparant le fer par extraction à l'éther isopropylique de son chlorocomplexe dans un milieu d'acide chlorhydrique. Le molybdène seul peut se retrouver en quantités allant jusqu'à 20 mg dans la partie aliquote analysée, sans fausser de façon appréciable le résultat du dosage du tungstène (1). Après avoir décomposé l'échantillon par fusion, il peut y avoir jusqu'à 0,5 mg de molybdène dans la partie aliquote en présence de jusqu'à au moins 10 mg de fer sans qu'il n'y ait d'erreur appréciable (3). On peut éviter l'interférence due au molybdène, après décomposition selon l'une des deux méthodes, en le séparant du tungstène par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate d'éthyle à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique 1,5 M.

Remarque: Dans le cas des échantillons qui contiennent du vanadium, du sélénium, du tellure, du niobium, et de grandes quantités d'arsenic, de titane, de nickel, de cobalt et de chrome, il est recommandé d'appliquer la méthode spectrophotométrique d'extraction au chloroforme-thiocyanate-diantipyrylméthane pour le tungstène (p. 238).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode est valable pour des échantillons de minerais pauvres et leurs produits de traitement contenant environ 0,005 % (ou plus) de

tungstène. Des échantillons de minerais riches contenant jusqu'à 50 % environ de tungstène peuvent être analysés avec une précision acceptable.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE TUNGSTÈNE à 1 mg/mL. Dissoudre 0,8973 g de tungstate de sodium ($Na_2WO_4.2H_2O$) dans de l'eau et diluer à 500 mL. Diluer 20 mL de cette solution mère à 200 mL avec de l'eau; on obtient une solution à 0,1 mg/mL.

SOLUTION DE THIOCYANATE DE POTASSIUM à 20 % *m/V*. Préparer une nouvelle solution tous les jours.

SOLUTION DE CHLORURE STANNEUX à 45 % *m/V*. Dissoudre 113 g de chlorure stanneux dihydraté dans de l'acide chlorhydrique concentré et diluer à 250 mL avec le même acide.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE à 7,5 % *m/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 20 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE 8 M. Diluer 340 mL d'acide chlorhydrique concentré à 500 mL avec de l'eau.

ÉTHER ISOPROPYLIQUE (exempt de peroxyde). Qualité Reagent A.C.S.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Dans 8 flacons volumétriques de 100 mL, ajouter avec une burette respectivement 0,5; 1; 2; 3; 5; 7,5; 10 et 15 mL de la solution étalon de tungstène diluée à 0,1 mg/mL et diluer chaque solution à 15 mL environ avec de l'eau. Ajouter 15 mL d'eau dans un neuvième flacon pour former le blanc. Ajouter dans chaque flacon 10 mL d'acide sulfurique concentré, 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et 5 mL de solution de chlorure stanneux à 45 %, mélanger bien après chaque addition, puis placer les flacons dans l'eau bouillante d'un bain-marie pendant 1 h (Remarque 1). Retirer les flacons, ajouter 10 mL d'eau, et refroidir la solution obtenue jusqu'à 10-15°C environ dans un bain de glace. Ajouter 10 mL de solution de thiocyanate de potassium à 20 %, compléter au volume avec de l'eau, mélanger et laisser reposer la solution à la température ambiante pendant 10 min (Remarques 2 et 3). Déterminer l'absorbance de la solution de blanc et des cinq solutions à plus faible teneur en tungstène à 402 nm, par comparaison avec l'eau comme solution de référence, en utilisant des cuves de 20 mm. Mesurer l'absorbance de la solution de blanc et de chacune des sept solutions à teneur la plus élevée en tungstène, de la même façon, à l'aide de cuves de 10 mm. Corriger l'absorbance de chaque solution de thiocyanate-tungstène en soustrayant la valeur obtenue par le blanc. Tracer la courbe de mg de tungstène en fonction de l'absorbance pour chaque série de mesures.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, on analyse un blanc de réactif avec les échantillons.

A - Minerais pauvres et les produits de traitement

a) En présence de fer ou de molybdène

Placer 0,1-2 g d'échantillon en poudre, selon la teneur présumée en tungstène, dans une capsule en platine de 100 mL et ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique, 5 mL d'acide fluorhydrique et 3 mL d'acide phosphorique concentrés. Chauffer à feu doux pour décomposer les matières siliceuses, puis faire évaporer la solution jusqu'à environ 10 mL. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et 5 mL d'acide fluorhydrique concentré, faire évaporer jusqu'à l'obtention d'une pâte. Refroidir, rincer les parois de la capsule avec de l'eau et laisser la solution s'évaporer jusqu'à l'obtention d'une pâte à nouveau afin de s'assurer de la complète élimination de l'acide fluorhydrique. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique à 20 % et chauffer jusqu'à dissolution de la pâte (Remarque 4). Si nécessaire (Remarque 5), filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un flacon volumétrique de volume approprié (100 ou 200 mL), et compléter au volume avec de l'eau.

Transvaser des parties aliquotes identiques de 5 ou 10 mL des solutions de blanc et de prise dans des flacons volumétriques de 100 mL, diluer 15 mL environ avec de l'eau et procéder à la réduction puis à la formation du complexe

thiocyanate-tungstène tel que décrit précédemment (Remarque 6). Mesurer l'absorbance de la solution de prise et de blanc par rapport à l'eau, à l'aide de cuves de 10 ou 20 mm selon le cas. Corriger l'absorbance de l'extrait de prise en soustrayant la valeur obtenue pour le blanc et déterminer la teneur en tungstène de la partie aliquote en se reportant à la courbe d'étalonnage appropriée.

b) En présence de fer et de molybdène

Après la décomposition de la prise et l'évaporation du mélange obtenu jusqu'à l'obtention d'une pâte; tel que décrit précédemment, ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique 8 M et chauffer jusqu'à dissolution de la pâte (Remarque 7). Refroidir la solution à la température ambiante, la transvaser dans un entonnoir à décantation de 60 mL, marqué à 30 mL environ, en employant une petite quantité d'acide chlorhydrique 8 M pour laver la capsule de platine et diluer jusqu'au trait de jauge avec la même solution. Ajouter 15 mL d'éther isopropylique, boucher et agiter pendant 1 à 2 min. Attendre quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, soutirer la couche aqueuse inférieure dans un deuxième entonnoir à décantation de 60 mL et extraire de nouveau la solution avec 15 mL d'éther isopropylique. Répéter encore une fois l'extraction, laisser les couches se séparer puis soutirer la couche aqueuse dans un bécher de 250 mL. Laver chaque phase éthérée deux fois en les agitant pendant 30 s chaque fois avec des portions de 2-3 mL d'acide chlorhydrique 8 M et ajouter les solutions de lavage au bécher contenant la phase aqueuse. Chauffer à feu doux la solution combinée pour éliminer l'éther résiduel, refroidir à la température ambiante et transférer la solution dans un flacon volumétrique de volume approprié (100 ou 200 mL). Diluer la solution au volume avec de l'eau et déterminer la teneur en tungstène d'une partie aliquote convenable tel que décrit précédemment.

B - Minerais riches et leurs produits de traitement et minerais contenant de la wolframite

Placer 0,1-0,5 g d'échantillon en poudre, suivant la teneur présumée en tungstène, dans un creuset de Vitréosil de 50 mL, ajouter 4-5 g de bisulfate de sodium (Remarque 8) et mélanger bien. Couvrir le mélange de 0,5 g de bisulfate de sodium et faire fondre sur une flamme nue pendant 5 min environ. Refroidir, transférer le creuset dans un bécher de 400 mL contenant 125 mL de solution d'acide tartrique à 7,5 %. Chauffer à feu doux pour dissoudre le produit de fusion, puis enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec la solution d'acide tartrique à 7,5 %. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un flacon volumétrique de volume approprié (200-500 mL), en utilisant la solution d'acide tartrique à 7,5 %, pour rincer le bécher et le papier. Compléter au volume avec la même solution (Remarque 9) et déterminer la teneur en tungstène d'une partie aliquote tel que décrit au mode opératoire A a).

REMARQUES

1. Il est recommandé d'accorder un temps de réduction d'une heure dans l'eau bouillante d'un bain-marie; de plus brèves durées de réduction peuvent conduire à des résultats faibles et erronés dans le dosage du tungstène. L'ébullition directe sur une plaque chauffante cause aussi de faibles résultats (1).
2. Il faut procéder aux mesures de l'absorbance dans des délais assez courts car l'absorbance de la solution de blanc et des solutions du complexe de tungstène augmente lorsqu'elles sont au repos (3).
3. On obtient un résultat faible pour le tungstène si l'on filtre la solution du complexe pour extraire l'arsenic, le sélénium ou le tellure élémentaires insolubles ou le thiocyanate cuivreux (3).
4. On obtient un résultat faible pour le tungstène si le mélange est chauffé à ce moment à un point tel qu'il se fixe au fond du récipient en platine un produit noir ou gris résultant d'un chauffage excessif. Il n'est alors possible de l'enlever qu'en le fondant avec du pyrosulfate de potassium (3).
5. Toute matière insoluble dans les acides présents à ce stade peut être calcinée et fondue

avec une petite quantité de bisulfate de sodium et le produit fondu dissous dans une solution d'acide tartrique à 7,5 % la solution obtenue étant ajoutée au filtrat initial.

6. L'extraction du complexe par un solvant organique non miscible, par ex. de l'éther isopropylique ou de l'alcool amylique, afin d'éliminer l'interférence causée par les ions colorés ainsi que par ceux qui forment des complexes colorés au thiocyanate, n'est pas recommandée car elle renforce l'interférence due au molybdène, au titane, au vanadium et au niobium (3,5,6).
7. Le molybdène plutôt que le fer peut être séparé du tungstène à cette phase par extraction, par le chloroforme, de son complexe de xanthate d'éthyl pourpre en procédant de la façon suivante:

   Transvaser les solutions de prise et de blanc dans des flacons volumétriques de volume approprié (100 à 200 mL) et les diluer au volume avec de l'eau. Transvaser, selon la teneur en tungstène supposée, une partie aliquote identique de chaque solution dans des entonnoirs à décantation de 60 mL. Ajouter de l'acide chlorhydrique 8 M en quantité suffisante pour que la concentration acide finale soit d'environ 1,5 M, puis diluer la solution à environ 25 mL avec de l'eau et procéder à l'extraction du xanthate éthylique de molybdène comme décrit dans la méthode spectrophotométrique d'extraction au thiocyanate-diantipyrylméthane-chloroforme (p.238) pour le tungstène. Transvaser les couches aqueuses dans des béchers de 150 mL, chauffer les solutions à feu doux pour éliminer le chloroforme résiduel, puis les faire évaporer jusqu'à environ 10 mL. Transvaser les solutions dans des flacons volumétriques de 100 mL, les diluer à 15-20 mL avec de l'eau, et procéder à la réduction et au dosage du tungstène.
8. Il n'est pas recommandé d'utiliser du pyrosulfate de potassium pour procéder à la fusion de la prise à cause de l'insolubilité du tartrate de potassium. Il y aurait cristallisation dans la solution finale et obtention de valeurs faibles pour le tungstène par suite d'occlusion.
9. L'interférence à cette phase, due au molybdène, peut être éliminée en le séparant du tungstène comme indiqué à la Remarque 7.

CALCUL

$\% WO_3 = 1,261 \times \% W$

RÉFÉRENCES

1. Faye, G.H., Guest, R.J. et McAdam, R.C. "The determination of tungsten in ores, concentrates, and steels"; Mineral Sciences Division Bulletin TB 37; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1962.
2. Freund, H., Wright, M.L. et Brookshier, R.K. "Colorimetric determination of tungsten"; Anal Chem 23:781-784; 1951.
3. Donaldson, E.M., unpublished work.
4. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York, Interscience; 886-889; 1959.
5. Fogg, A.G., Marriott, D.R. et Burns, D.T. "The spectrophotometric determination of tungsten with thiocyanate - Part I: A review of procedures"; Analyst 95:848-853; 1970.
6. Elwell, W.T. et Wood, D.F. "Analytical chemistry of molybdenum and tungsten"; New York, Pergamon Press; 103; 1971.
7. Donaldson, E.M. "Spectrophotometric determination of tungsten in ores and steel by chloroform extraction of the tungsten-thiocyanate-diantipyrylmethane complex"; Talanta 22:837-841; 1975.

DOSAGE DU TUNGSTÈNE DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE D'EXTRACTION AU CHLOROFORME DU THIOCYANATE-DIANTIPYRYLMÉTHANE

PRINCIPE

Le tungstène est dosé par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance à 404 nm du complexe d'association d'ions jaune de tungstène (V)-thiocyanate-diantipyrylméthane après extraction du complexe par le chloroforme à partir d'un milieu d'acide sulfurique 2,4 M-acide chlorhydrique 7,8 M en présence de fluorure hydrogéné d'ammonium. L'absorptivité molaire du complexe dans le chloroforme à cette longueur d'onde est $1{,}51 \times 10^3$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par fusion avec du bisulfate de sodium et le produit de fusion est dissous dans une solution d'acide tartrique diluée. À moins que l'on soit en présence d'une quantité importance de molybdène, on dose le tungstène de la solution résultante. S'il y a une grande quantité de molybdène, on sépare celui-ci du tungstène par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate d'éthyle.

INTERFÉRENCES

Jusqu'à au moins 10 mg de cobalt (II), vanadium (V), uranium (VI), niobium (V), nickel, bismuth, cuivre (II), antimoine (V), aluminium, manganèse (II), titane (IV), zirconium, cadmium, chrome (VI), arsenic (III), tellure (IV) et phosphore (V), et jusqu'à 50 mg de fer (III) et 20 mg de zinc n'interfèrent pas dans cette méthode. L'arsenic et le tellure sont réduits à l'état élémentaire au cours de la réduction du tungstène par le chlorure d'étain. Cependant, on peut éviter l'interférence due aux précipités résultants pendant l'extraction du tungstène en filtrant la solution avec de la laine de verre avant l'extraction. Le cuivre présent en grande quantité interfère pendant l'extraction car il précipite sous forme de thiocyanate de cuivre (1). On évite l'interférence due au niobium et au titane qui forment des complexes extractables colorés de thiocyanate (2,3), en extrayant le tungstène d'un milieu de fluorure hydrogéné d'ammonium (1).

Le molybdène (VI) et le sélénium (IV) interfèrent pendant la formation du complexe, mais jusqu'à 0,25 mg de chacun d'entre eux peut être présent dans la partie aliquote prise pour l'extraction sans que cela ne cause d'erreur dans le dosage du tungstène. On évite l'interférence due à la présence de plus grandes quantités de ces éléments en les séparant du tungstène par extraction au chloroforme de leurs complexes de xanthate d'éthyle à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique 1,5-2 M. Le cobalt (II), le bismuth, le nickel, le vanadium (V), le fer (III), l'étain (IV), l'argent, l'or (III) et le platine (IV) sont partiellement extraits sous forme de complexes de xanthate et l'arsenic (III), le tellure (IV), l'antimoine (III) et le palladium (II) sont totalement extraits dans ces conditions (1,4). Le cuivre forme un précipité jaune brillant qui reste sur le dessus de la couche de chloroforme. Cependant, le précipité est décomposé en totalité pendant l'évaporation et l'ébullition subséquente de la couche acqueuse pour détruire l'excès de xanthate (1).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode convient aux échantillons contenant de 0,002 à 6 % environ de tungstène, mais les matières qui renferment de plus fortes concentrations peuvent aussi être analysées avec une précision raisonnable.

APPAREILLAGE

ENTONNOIRS À DÉCANTATION EN POLYPROPYLÈNE. Ampoule en forme de poire de 125 mL.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE TUNGSTÈNE à 1 mg/mL. Préparer la solution comme décrit dans la méthode spectrophotométrique au thiocyanate pour le tungstène (p. 234). Préparer une solution à 25 µg/mL en diluant 5 mL de la solution mère à 200 mL avec de l'eau. Préparer la solution diluée fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE DIANTIPYRYLMÉTHANE à 1 % *m/V* dans de l'acide chlorhydrique à 20 %. Dissoudre 0,5 g de 4,4'-méthylènediantipyrène dans 25 mL d'eau contenant 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à 50 mL avec de l'eau. Préparer une solution fraîche tous les deux jours.

SOLUTION DE CHLORURE D'ÉTAIN à 45 % *m/V*. Dissoudre 22,5 g de chlorure d'étain dihydraté dans de l'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à 50 mL avec de l'acide chlorhydrique concentré. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE THIOCYANATE DE POTASSIUM à 20 % *m/V*. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE XANTHATE D'ÉTHYLE DE POTASSIUM à 20 % *m/V*. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE FLUORURE HYDROGÈNE D'AMMONIUM à 10 % *m/V*.

SOLUTIONS D'ACIDE TARTRIQUE à 7,5 % et 50 % *m/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE 8 M. Diluer 340 mL d'acide chlorhydrique concentré à 500 mL avec de l'eau.

CHLOROFORME contenant 1 % *V/V* d'acide thioglycollique concentré. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

CHLOROFORME. Qualité Reagent A.C.S.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Dans six Erlenmeyers de 125 mL, ajouter à l'aide d'une burette 1, 2, 3, 6, 8 et 12 mL de la solution étalon de tungstène à 25 µg/mL et diluer chaque solution à 15 mL avec de l'eau. Dans un septième bécher verser 15 mL d'eau, cette solution constitue le blanc. Ajouter à chaque bécher 10 mL d'acide sulfurique concentré, 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et 5 mL d'une solution de chlorure stanneux à 45 %, bien mélanger chaque solution et placer les béchers dans un bain d'eau bouillante pendant 30 min. Retirer les béchers et laisser refroidir les solutions dans un bain de glace jusqu'à 10-15°C.

Tansvaser chaque solution dans un entonnoir à décantation de 125 mL en polypropylène marqué à 75 mL et laver les béchers 3 fois avec de l'acide chlorhydrique concentré froid contenu dans une bouteille en plastique. Ajouter les solutions de lavage et diluer jusqu'à la marque avec de l'acide chlorhydrique concentré froid. Ajouter dans chaque entonnoir 10 mL de solution de fluorure d'hydrogène d'ammonium à 10 %, 10 mL de solution de thiocyanate de potassium à 20 % (Remarque 1) et 2 mL de solution de diantipyrylméthane à 1 % et bien mélanger. Ajouter 10 mL de la solution de chloroforme contenant de l'acide thioglycollique à 1 % (Remarque 2), boucher l'entonnoir et agiter pendant 2 min. Laisser les couches se séparer, puis soutirer la couche de chloroforme dans un entonnoir à décantation en verre de 60 mL. Continuer d'extraire la solution de même façon deux autres fois en utilisant chaque fois une solution de diantipyrylméthane de 0,5 mL et 5 et 3 mL de chloroforme respectivement (Remarque 3). Laver la phase aqueuse en l'agitant pendant 30 s avec 3 mL de chloroforme. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique 8 M aux extraits combinés et agiter l'entonnoir pendant 30 s (Remarque 4). Laisser les couches se séparer, puis filtrer l'extrait de chloroforme à travers de la laine de coton dans un flacon volumétrique sec de 25 mL. Laver la couche aqueuse deux fois avec 2 ou 3 mL de la solution de chloroforme contenant de l'acide thioglycollique, filtrer les solutions de lavage dans un flacon volumétrique et diluer au volume avec une solution de chloroforme contenant de l'acide thioglycollique (Remarque 5). Mesurer l'absorbance de la solution de blanc extrait et chacun des 4 extraits à plus faible teneur en tungstène (Remarque 6) à 40 nm en fonction de la solution de chloroforme contenant de l'acide thioglycollique de référence à l'aide de cuves de 20 mm. Mesurer l'absorbance de la solution de blanc extraite et de chacun des cinq extraits à teneur plus élevée en tungstène de la même façon, à l'aide de cuves de 10 mm. Corriger l'absorbance pour chaque extrait de tungstène-thiocyanate-diantipyrylméthane en soustrayant la valeur

obtenue pour le blanc. Tracer la courbe en microgrammes du tungstène en fonction de l'absorbance de chaque série de mesures.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, on analyse un blanc de réactif avec les échantillons.

Faible teneur en molybdène

Selon la teneur prévue en tungstène, placer 0,2-1 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en Vycor de 50 mL, ajouter 5 g de bisulfate de sodium fondu (Remarque 7) et mélanger bien. Couvrir le creuset et faire fondre le mélanger au-dessus d'une flamme basse pendant 3 ou 4 min pour s'assurer de la décomposition complète des minéraux de tungstène. Laisser le produit de fusion refroidir pendant 3 ou 4 min, puis placer le creuset et le couvercle dans un bécher de 400 mL couvert et contenant 100 mL de solution d'acide tartrique à 7,5 %. Chauffer à feu doux jusqu'à ce que le produit de fusion soit dissous, puis enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés avec une solution d'acide tartrique à 7,5 % et faire évaporer la solution à 140-150 mL. Filtrer (papier Whatman n° 40) la solution chaude dans un flacon volumétrique de 200 mL et bien laver le bécher, le papier et le résidu avec la solution d'acide tartrique à 7,5 %. Jeter le papier et le résidu. Laisser refroidir le filtrat à la température ambiante et le diluer au volume avec la solution d'acide tartrique à 7,5 %.

Transvaser une partie aliquote convenable (jusqu'à 10 mL) de la solution échantillon ne contenant pas plus de 0,25 mg de molybdène, et une partie aliquote identique de la solution de blanc dans des Erlenmeyers de 125 mL. Diluer chaque solution à environ 15 mL avec de l'eau et procéder à la réduction et à l'extraction du tungstène comme décrit ci-dessus. Mesurer l'absorbance des extraits de blanc et d'échantillon comme décrit ci-dessus, en se servant des cuves de 10 ou 20 mL selon les besoins. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour l'extrait de blanc de réactif et déterminer la valeur en tungstène de la partie aliquote par comparaison avec la courbe d'étalonnage appropriée.

Forte teneur en molybdène

Si la partie aliquote qui doit servir à l'analyse contient plus de 0,25 % de molybdène, transvaser des parties aliquotes identiques des solutions de blanc et échantillon dans des entonnoirs à décantation de 60 mL, ajouter 4,5 mL d'acide chlorhydrique 8 M et diluer les solutions à 25 mL environ avec de l'eau. Ajouter 10 mL de chloroforme dans chaque entonnoir, puis 2 mL de solution de xanthate éthyle de potassium à 20 % fraîchement préparée, boucher l'ampoule et extraire immédiatement (Remarque 8) en agitant l'entonnoir pendant 1 min. Laisser les couches se séparer, puis soutirer et jeter la couche de chloroforme. Continuer d'extraire la solution de la même façon en utilisant 0,3-0,5 mL de solution de xanthate et 5 mL de chloroforme à chaque fois jusqu'à ce que la couche de chloroforme devienne incolore (Remarques 9 et 10). Transvaser chaque couche acqueuse dans un Erlenmeyer de 125 mL et la chauffer à feux doux pour enlever le chloroforme résiduel. Faire évaporer les solutions à 15 mL environ, puis procéder à la réduction et au dosage du tungstène comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. On ne peut utiliser de thiocyanate de sodium à la place du thiocyanate de potassium car il se forme un précipité blanc dense de sulfate de sodium dans la solution.
2. On ajoute de l'acide thioglycollique au chloroforme pour réduire les peroxydes organiques interférents qui réoxyderaient le complexe de tungstène.
3. Étant donné la forte acidité de la solution, certains sels peuvent précipiter pendant l'étape d'extraction. Cela n'entraîne pas d'interférence au niveau de l'extraction du tungstène.
4. En agitant les extraits avec de l'acide chlorhydrique 8 M on réduit la turbidité après que les extraits sont filtrés et dilués au volume avec du chloroforme contenant de l'acide thioglycollique.
5. Si l'extrait du blanc ou de tungstène est légèrement opalescent ou devient opalescent

au repos, filtrer une portion appropriée de l'extrait avec deux papier combinés Whatman n° 42 secs avant de procéder aux mesures par spectrophotométrie.

6. L'absorbance de la solution au chloroforme du complexe de tungstène-thiocyanate-diantipyrylméthane demeure constante pendant au moins 24 heures.
7. Le pyrosulfate de potassium n'est pas recommandé pour la fusion de l'échantillon en raison de l'insolubilité du tartrate de potassium qui cristallise dans la solution finale et peut donner un résultat faible pour le tungstène en raison d'occlusion.
8. Étant donné l'instabilité connue d'un grand nombre de complexes métalliques de xanthate, il est recommandé de procéder à l'extraction immédiatement après l'addition du chloroforme et de la solution de xanthate.
9. Une extraction en trois étapes avec un volume total de 4 mL de solution de xanthate éthyle de potassium à 20 % est suffisante pour la séparation de 5 mg de molybdène. Elle suffit aussi à la séparation de 5 mg d'arsenic, de sélénium ou de tellure.
10. Si l'échantillon contient du nickel, du vanadium ou du cobalt, l'extrait obtenu après la séparation complète du complexe rouge pourpre de molybdène ne sera pas incolore. Ces éléments sont partiellement co-extraits sous forme de xanthates qui continuent de colorer l'extrait.

CALCUL

$\% WO_3 = 1{,}261 \times \% W$

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut servir au dosage du tungstène dans l'acier (1).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Spectrophotometric determination of tungsten in ores and steel by chloroform extraction of the tungsten-thiocyanate-diantipyrylmethane complex"; Talanta 22:837-841; 1975.

2. Fogg, A.G., Marriott, D.R. et Burns, D.T. "The spectrophotometric determination of tungsten with thiocyanate - Part I: A review of procedures"; Analyst 95:848-853; 1970.

3. Elwell, W.T. et Wood, D.F. "Analytical chemistry of molybdenum and tungsten"; New York, Pergamon Press; 103; 1971.

4. Donaldson, E.M. "Chloroform extraction of metal ethyl xanthates from hydrochloric acid media"; Talanta 23:411-416; 1976.

DOSAGE DE L'URANIUM DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE À L'HYDROXYDE DE SODIUM-PEROXYDE D'HYDROGÈNE APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION SOUS FORME DE NITRATE

PRINCIPE

L'uranium est séparé des éléments de la matrice par extraction sous forme de nitrate puis dosé par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance à 370 nm du complexe jaune de peroxyde d'uranium (VI) formé dans un milieu d'hydroxyde de sodium (1-3).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides chlorhydrique, nitrique, perchlorique, sulfurique et fluorhydrique. La solution est évaporée à sec et les sels sont dissous dans de l'acide nitrique dilué. Selon sa teneur, l'uranium est séparé des éléments de la matrice par extraction à l'acétate d'éthyle du nitrate à partir d'un milieu d'acide nitrique 0,8 M, ou par extraction au phosphate de tributyl-n-hexane du nitrate à partir d'un milieu d'acide nitrique 5 M puis par extraction à l'acétate d'éthyle après réextraction de l'uranium à partir de la phase de phosphate de tributyle-n-hexane dans une solution diluée d'hydroxyde de sodium contenant du peroxyde d'hydrogène. On dose l'uranium de la solution obtenue après l'extraction de l'uranium à partir de la phase d'acétate d'éthyle.

INTERFÉRENCES

Le manganèse, le fer, le cuivre et le nickel interfèrent pendant la formation du complexe dans les milieux d'hydroxyde de sodium car ils forment des oxydes hydratés qui absorbent l'uranium et entraîne la décomposition catalytique du peroxyde. Même de simples traces de cuivre et de nickel provoquent une décomposition très rapide du peroxyde. Bien que cette action puisse produire un résultat faible dans le dosage de l'uranium en raison de la réduction de la concentration de peroxyde de la solution, la principale source d'erreur est due à la présence de bulles de gaz qui rendent difficile de faire des mesures spectrophotométriques précises. Le calcium, le magnésium, le cérium et le thorium forment aussi des précipités. Les oxydes hydratés de cérium et de thorium peuvent absorber l'uranium. Le molybdène (VI) interfère légèrement et le vanadium (V) interfère de façon importante car il forme des complexes jaunes de peroxyde. Le chrome (VI) interfère en raison de sa couleur jaune en solution, et le phosphate, le silicate et le fluorure détruisent le complexe d'uranium (3).

On élimine l'interférence due à tous ces éléments et anions, à l'exception du thorium, du silicate et du fluorure, en séparant l'uranium de ces éléments et de divers autres éléments (cobalt, arsenic, zirconium et tungstène) par extraction du nitrate d'uranyle dans l'acétate d'éthyle à partir d'un milieu d'acide nitrique dilué. Le silicate et le fluorure sont éliminés pendant la décomposition de l'échantillon par évaporation avec respectivement les acides fluorhydrique et sulfurique. En lavant l'extrait avec une solution de nitrate d'aluminium-acide nitrique de même concentration en nitrate d'aluminium que le milieu utilisé pour l'extraction de l'uranium, on élimine les petites quantités d'éléments interférents (le cuivre et le fer), qui sont retenus mécaniquement pendant la séparation des couches organiques et acqueuses. De petites quantités d'aluminium sont retenues mécaniquement dans ces conditions et peuvent précipiter dans la phase acqueuse au cours de l'extraction de l'uranium à partir de la phase d'acétate d'éthyle. Cependant, cela ne crée pas d'interférence dans le dosage de l'uranium car le précipité est soluble dans le milieu d'hydroxyde de sodium utilisé pour la formation du complexe (1).

Dans le cas d'échantillons contenant moins de 2,5 mg d'uranium, il est recommandé de procéder à une séparation préliminaire de l'uranium par extraction du nitrate d'uranyle à partir d'un milieu d'acide nitrique 5 M dans un mélange de phosphate de tributyle et de n-hexane pour le séparer de la plupart des éléments de la matrice. Si de grandes quantités sont présentes, ces éléments peuvent causer une émulsification pendant

l'extraction de l'uranium à l'acétate d'éthyle (2,3).

Remarque: Dans le cas des échantillons qui contiennent du thorium, il est recommandé d'appliquer la méthode spectrophotométrique au thiocyanate pour l'uranium (p).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant de 0,0005 à 2 % environ d'uranium.

APPAREILLAGE

APPAREIL DE STOCKAGE DE LA SOLUTION DE NITRATE D'ALUMINIUM. Voir la figure 1.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'URANIUM à 0,2 mg/mL. Dissoudre 0,2358 g d'oxyde urano-uranique pur (U_3O_8) dans 50 mL d'acide nitrique concentré et diluer la solution à 1 L avec de l'eau.

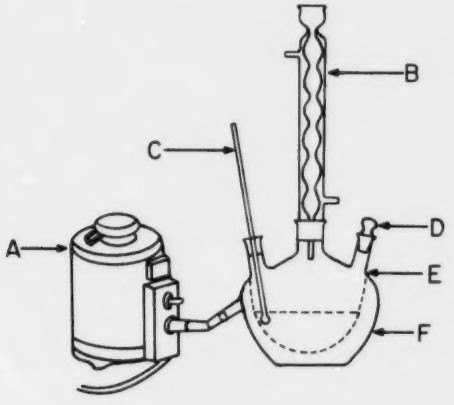

Fig. 1 - Appareil de stockage de la solution de nitrate d'aluminium

A - Variac pour contrôle de la température
B - Condenseur
C - Thermomètre
D - Bouchon rodé en verre
E - Ballon de distillation - capacité 1 L
F - Chauffe-ballon

SOLUTION DE NITRATE D'ALUMINIUM. Transférer environ 450 g de nitrate d'aluminium non hydraté [$Al(NO_3)_3.9H_2O$] dans un bécher de 600 mL et ajouter 25-30 mL d'eau. Couvrir le bécher et chauffer le mélange sur une plaque chauffante jusqu'à obtention d'une solution claire (Remarque 1). Enlever le couvercle et concentrer la solution par évaporation jusqu'à ce qu'elle boue à 130°C (Remarque 2). Sans laver le bécher, transvaser la solution chaude dans un ballon de distillation de 1 L à fond rond et à trois ouvertures E (fig. 1) placé dans un chauffe-ballon et au moyen du variac A, régler le chauffage de façon à ce que la température de la solution demeure aux environ de 80°C (Remarque 3). Placer un condenseur d'air dans l'une des ouvertures du ballon et un thermomètre et un bouchon rodé en verre dans la seconde et la troisième ouvertures. Chauffer la solution à environ 110°C avant usage (Remarque 4).

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM-PEROXYDE D'HYDROGÈNE à respectivement 20 % *m/v* et 1 % *v/v*. Dissoudre 100 g d'hydroxyde de sodium dans environ 400 mL d'eau et laisser refroidir la solution à la température ambiante. Ajouter 5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % et diluer la solution à 500 mL avec de l'eau. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 40 % *m/v*. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

PEROXYDE D'HYDROGÈNE à 7,5 % *m/v*. Diluer 12,5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % à 50 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE LAVAGE DE NITRATE D'ALUMINIUM. Ajouter 100 mL de solution de nitrate d'aluminium chaude (point d'ébullition 130°C) et 4 mL d'acide nitrique concentré à 73 mL d'eau.

ACIDE NITRIQUE à 10 % et 5 % *v/v*.

ACIDE NITRIQUE 5 M. Diluer 320 mL d'acide nitrique concentré à 1 L avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *v/v*.

PHOSPHATE TRIBUTYLE à 22 % *v/v* dans de l'n-hexane.

ACÉTATE D'ÉTHYLE. Qualité Reagent A.C.S.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Extractions au phosphate de tributyle et à l'acétate d'éthyle

Dans six béchers de 150 mL, ajouter à l'aide d'une burette respectivement 1, 2, 5, 10, 15 et 20 mL de la solution étalon d'uranium à 0,2 mg/mL et faire évaporer chaque solution à sec. Ajouter 50 mL d'acide nitrique 5 M à chaque solution et, si nécessaire, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Transvaser chaque solution dans un entonnoir à décantation de 250 mL marqués à 10 mL, laver le bécher avec l'acide nitrique 5 M et diluer au niveau avec la même solution d'acide. Verser 100 mL d'acide nitrique 5 M dans une septième ampoule afin de former le blanc de réactifs. Ajouter 50 mL de solution de phosphate de tributyle à 22 % n-hexane (Remarque 5) dans chaque entonnoir, puis le boucher et l'agiter pendant 3 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer la couche aqueuse inférieure dans un second entonnoir à décantation de 250 mL. Laver deux fois la tige du premier entonnoir avec de petites quantités d'acide nitrique 5 M d'un flacon laveur en plastique et recueillir les solutions de phosphate de tributyle n-hexane dans le second entonnoir et extraire la solution une nouvelle fois en l'agitant pendant 3 min. Soutirer et jeter la phase aqueuse, puis ajouter le second extrait au premier. Laver le second entonnoir, y compris le bouchon, deux fois avec des portions d'environ 5 mL de phosphate de tributyle n-hexane et ajouter les solutions de lavage dans le premier entonnoir.

Ajouter 10 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 20 % - peroxyde d'hydrogène à 1 % dans les entonnoirs contenant chacun des extraits combinés, puis boucher les entonnoirs et les agiter pendant 1 min (Remarque 6). Laisser reposer les couches, puis soutirer la couche aqueuse inférieure dans un entonnoir à décantation de 125 mL marqué à 25 mL (Remarque 7). Réextraire une nouvelle fois l'extrait en l'agitant pendant 1 min avec 5 mL de solution d'hydroxyde de sodium-peroxyde d'hydrogène puis le laver en l'agitant pendant 30 sec environ avec 3 mL d'eau (Remarque 8). Combiner les couches aqueuses avec la première couche aqueuse. Neutraliser la solution résultante de façon approximative avec de l'acide nitrique concentré (Remarque 9), ajouter 1,2 mL en excès et diluer la solution au niveau de 25 mL avec de l'eau.

À l'aide d'une pipette, ajouter 33 mL de solution de nitrate d'aluminium chaude (Remarque 10) (point d'ébullition 130°C) dans chacune des solutions résultantes, les faire refroidir à la température ambiante, puis ajouter 20 mL d'acétate d'éthyle, boucher chaque entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer et jeter la couche aqueuse inférieure (Remarque 11). Laver l'extrait deux fois en l'agitant pendant 1 min à chaque fois avec 10 mL de solution de lavage de nitrate d'aluminium. Soutirer et jeter la phase aqueuse (Remarque 11), puis laver l'intérieur de la tige de l'entonnoir avec de l'eau pour enlever le nitrate d'aluminium résiduel. Ajouter 10 mL d'eau dans l'entonnoir contenant l'extrait, puis boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Laisser les couches reposer, puis soutirer la couche aqueuse inférieure dans un bécher de 100 mL (Remarque 7). Extraire deux nouvelles fois l'extrait en l'agitant 1 min à chaque fois avec des portions de respectivement 10 et 5 mL d'eau, et combiner les couches aqueuses avec la première (Remarque 12). Faire évaporer chaque solution résultante à 5-10 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 40 %. Ajouter 1 mL de peroxyde d'hydrogène à 7,5 %, puis diluer les solutions au volume avec de l'eau et laisser reposer pendant 15 min pour assurer la formation du complexe. Mesurer l'absorbance de chacune des trois solutions à plus faible teneur en uranium à 370 nm par référence avec la solution de blanc, en utilisant des cuves de 40 mm. Mesurer de la même façon l'absorbance de chacune des 5 solutions à plus forte teneur en uranium en utilisant des cuves de 10 mm. Tracer la courbe de la teneur en uranium en milligrammes en fonction de l'absorbance pour chaque série de mesures.

Extraction de l'acétate d'éthyle

Transvaser les mêmes volumes de la solution étalon d'uranium à 0,2 mg/mL recommandée ci-dessus (Remarque 13) dans six entonnoirs à décantation de 125 mL marqués à 25 mL et diluer chaque solution au niveau avec de l'acide nitrique à 5 %. Ajouter 25 mL d'acide nitrique à 5 % dans un septième flacon afin de constituer le blanc de réactif. À l'aide d'une pipette, ajouter 33 mL de solution de nitrate d'aluminium dans chaque entonnoir et procéder à l'extraction à l'acétate d'éthyle de l'uranium, à la formation du complexe de peroxyde d'uranium et à la mesure subséquente de l'absorbance des solutions comme décrit ci-dessus en utilisant des cuves de 10 et 40 mm. Tracer la courbe de la teneur en uranium en milligrammes en fonction de l'absorbance pour chaque série de mesures.

MODES OPÉRATOIRES

Dans cette méthode, on utilise un blanc de réactif parallèlement aux échantillons.

Selon la teneur prévue en uranium, placer 1-10 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 250 mL et ajouter des portions de 10 mL d'eau et d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher, faire bouillir le mélange à feu doux pendant environ 10 min, puis ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré, 5 mL d'acide perchlorique concentré, 20 mL d'acide sulfurique à 50 % et 1 ou 2 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer la solution jusqu'à ce que cesse l'émission d'oxyde d'azote, puis enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire évaporer avec précaution la solution à sec.

Si l'échantillon contient 2,5 mg d'uranium, ajouter 50 mL d'acide nitrique 5 M au résidu, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles, puis filtrer (papier Whatman n° 40) la solution dans un entonnoir à décantation de 250 mL marqué à 10 mL et laver bien le bécher, le papier et le résidu avec de l'acide nitrique 5 M. Jeter le papier et le résidu. Diluer le filtrat à 10 mL avec de l'acide nitrique 5 M, puis procéder à l'extraction du phosphate de tributyle et de l'acétate d'éthyle ainsi qu'à la formation subséquente du complexe comme décrit ci-dessus. Mesurer l'absorbance de la solution échantillon en fonction de la solution de blanc de réactif en utilisant des cuves de 10 ou 40 mm, et déterminer la teneur en uranium de la solution d'échantillon en se référant à la courbe d'étalonnage appropriée.

Si l'échantillon contient plus de 2,5 mg d'uranium, ajouter 50 mL d'acide nitrique à 10 % au résidu, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles et refroidir la solution à la température ambiante. Transvaser la solution et la matière insoluble dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (100-250 mL) et, si nécessaire, ajouter suffisamment d'acide nitrique concentré pour que la concentration finale soit d'environ 5 % en volume. Diluer la solution au volume avec de l'eau, la mélanger bien et laisser la matière insoluble reposer. Transvaser une partie aliquote identique de la solution de blanc dans des entonnoirs à décantation de 125 mL marqués à 25 mL. Si nécessaire, diluer les solutions au niveau avec de l'acide nitrique à 5 %, puis ajouter 33 mL de solution de nitrate d'aluminium à chaque solution et procéder à l'extraction d'acétate d'étnyle, à la formation du complexe (Remarque 5) et au dosage de l'uranium de la partie aliquote comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. Si la solution n'est pas claire après l'avoir chauffée pendant 5-10 min, ajouter 20 mL d'eau et chauffer pendant 5-10 min à nouveau. Si nécessaire, répéter ce processus jusqu'à obtention d'une solution claire.
2. La quantité de nitrate d'aluminium utilisée comme agent salin pendant l'extraction de l'uranium dans l'acétate d'éthyle est critique. Il faut au moins 5,5 mL d'une solution concentrée de façon à ce qu'elle bout à au moins 126°C, pour obtenir l'extraction complète, en une seule étape, de quantités modérées d'uranium contenues dans 5 mL de solution (1).
3. La température de la solution doit être conservée au niveau de 80°C environ pour empêcher la cristallisation du nitrate d'aluminium qui commence à environ 60°C. Si la solution doit reposer toute la nuit sans être

chauffée, ajouter environ 35 mL d'eau pour chaque 100 mL de solution, puis, juste avant usage, concentrer la solution à nouveau par évaporation jusqu'à ce qu'elle bout à environ 130°C (2).

4. Par la suite, la solution doit être chaude lorsqu'elle est versée dans l'entonnoir à décantation. Si la température est inférieure à 110°C environ, le nitrate d'aluminium peut cristalliser à proximité du robinet de l'entonnoir (2).
5. L'extraction de l'uranium dans la solution de phosphate de tributyle-n-hexane n'est pas quantitative. 85 % environ est extrait en une seule étape. Il s'ensuit que pour éviter toute erreur dans le dosage de l'uranium des matières échantillons, il convient d'utiliser à des fins de référence une courbe d'étalonnage tracée à partir des mesures d'absorbance qui ont été faites après avoir fait subir aux solutions étalons d'uranium cette étape d'extraction ainsi que l'étape d'extraction à l'acétate d'éthyle (2).
6. Comme il y a émission de gaz lorsque l'on agite l'entonnoir, la pression qu'il y a à l'intérieur doit être relâchée par ouverture fréquente du bouchon.
7. Il faut prendre soin de ne perdre aucune partie de la couche aqueuse qui demeure dans la tige de l'ampoule, lorsque l'on agite celle-ci par la suite. On peut l'éviter en lavant l'intérieur de la tige de l'ampoule avec de l'eau avant de l'agiter à nouveau.
8. La solution de phosphate de tributyle-n-hexane peut servir à des extractions subséquentes si les phases organiques sont combinées dans un grand entonnoir à décantation et lavées une fois par agitation avec de l'acide nitrique à 20 % puis trois fois par agitation avec de l'eau.
9. On peut ajouter un petit morceau de papier tournesol bleu dans l'entonnoir à décantation pour faciliter la détermination du point où la solution devient acide. Il faut utiliser environ 4,8 mL d'acide nitrique concentré pour neutraliser 3 g d'hydroxyde de sodium.
10. Il est recommandé d'employer un excès de solution de nitrate d'aluminium (c'est-à-dire 6,5 mL pour chaque portion de 5 mL de solution d'uranium) comme agent de salaison dans l'extraction d'uranium (Remarque 4), mettre la partie inférieure de l'entonnoir dans un bécher rempli d'eau chaude jusqu'à ce que la partie solidifiée se dissout (1).
11. On ne devrait pas soutirer et jeter une partie trouble qui peut se trouver à la limite entre la phase aqueuse et la phase organique (1).
12. L'acétate d'éthyle peut être utilisé pour des extractions subséquentes si les phases organiques sont combinées dans un grand entonnoir à décantation et lavées en les agitant une fois avec une solution d'hydroxyde de sodium à 10 %, puis une fois avec de l'acide nitrique à 10 % et trois fois avec de l'eau.
13. Dans les conditions spécifiées (Remarque 10), on peut extraire quantitativement jusqu'à 28 mg d'uranium en une seule fois dans 20 mL d'acétate d'éthyle. En conséquence, cette méthode peut s'étendre facilement au dosage de quantités relativement importantes d'uranium si l'on trace une courbe d'étalonnage appropriée de niveau supérieur. Selon le niveau désiré, les solutions d'étalonnage contenant jusqu'à 16 ou 28 mg d'uranium peuvent être utilisées pendant le processus d'extraction et les solutions résultantes peuvent ensuite être diluées à respectivement 100 ou 200 mL, avant que l'on ne procède aux mesures spectrophotométriques avec des cuves de 10 mm. Dans ce cas, les volumes des solutions d'hydroxyde de sodium à 40 % et de peroxyde d'hydrogène à 7,5 % utilisée pour la formation du complexe doivent être augmentées proportionnellement.
14. Si l'on a tracé une courbe d'étalonnage de plus haut niveau (Remarque 13), on peut utiliser une partie aliquote contenant une quantité supérieure appropriée d'uranium.
15. Si l'échantillon contient du thorium, on peut doser l'uranium de la solution résultante ou d'une partie aliquote convenable de la solution obtenue après dilution à un volume

approprié avec de l'eau, comme décrit dans la méthode spectrophotométrique au thiocyanate pour l'uranium (p.248). Dans ce cas, transvaser les solutions échantillons et de blanc dans des flacons volumétriques de 100 mL et neutraliser les solutions (ou les parties aliquotes des solutions) en ajoutant goutte à goutte de la solution d'hydroxyde de sodium à 5 ou 10 %. Ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à 5 ou 10 % jusqu'à ce que le précipité (c'est-à-dire l'oxyde hydraté d'aluminium) qui vient de se former se dissout puis ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré, diluer chaque solution à environ 50 mL avec de l'eau et procéder à la formation du complexe et au dosage de l'uranium comme décrit dans la méthode ci-dessus (p.247). Cette méthode n'est pas recommandée après une séparation préliminaire de l'uranium par extraction dans une solution de phosphate de tributyle-n-hexane car l'extraction de l'uranium n'est pas quantitative (Remarque 5).

CALCUL

$\% U_3O_8 = 1,179 \times \% U$

RÉFÉRENCES

1. Guest, R.J. et Zimmerman, J.B. "The determination of uranium in uranium concentrates using ethyl acetate"; Radioactivity Division Technical Paper 8; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1954.

2. Guest, R.J. "The determination of small amounts of uranium in ores and solutions using tributyl phosphate and ethyl acetate"; Radioactivity Division Topical Report TR-128/55; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1955.

3. Ingles, J.C. "Manual of analytical methods for the uranium concentrating plant" (Part II); Mines Branch Monograph 866; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; Methods U-3 and U-4; 1958.

DOSAGE DE L'URANIUM DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE AU THIOCYANATE

PRINCIPE

Cette méthode (1) dérive de celle qui a été mise au point par Currah et Beamish (2); elle implique la séparation du fer des autres éléments de la matrice d'avec l'uranium par extraction sous forme de cupferrates et la formation du complexe jaune d'uranium (VI)-thiocyanate dans un milieu d'acide chlorhydrique 0,6 M thiocyanate d'ammonium 1,6 M. On dose l'uranium par spectrophométrie en mesurant l'absorbance du complexe à 400 nm.

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique. Le chrome, si nécessaire, est ensuite éliminé par volatilisation sous forme de chlorure de chromyle à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique-acide perchlorique et la solution est évaporée à sec pour éliminer l'acide perchlorique. Les sels sont dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué, et le fer, le titane et les autres éléments qui interfèrent sont séparés de l'uranium par extraction au chloroforme de leurs complexes de cupferron. On dose l'uranium de la phase acqueuse résultante.

INTERFÉRENCES

Les éléments qui forment des complexes colorés de thiocyanate (titane, vanadium, niobium, cobalt et bismuth) et le cuivre qui forment un thiocyanate insoluble dans les conditions appliquées pour la formation du complexe d'uranium, interfèrent dans cette méthode (1-4). Les ions colorés (chrome et nickel) ainsi que le zirconium, le plomb, le fluosilicate et le sulfate, en grandes quantités, interfèrent aussi. Le fer (III) interfère car il forme un complexe rouge de thiocyanate. L'interférence due à environ 2 mg de fer (III) est éliminée si on le réduit à l'état divalent par le chlorure d'étain avant la formation du complexe. Dans ces conditions, le molybdène et le tungstène interfèrent aussi car ils forment des complexes colorés de thiocyanate en présence du chlorure d'étain qui joue le rôle de réducteur (1-3).

On évite l'interférence due à de grandes quantités de fer (III) et au molybdène, au titane, au vanadium, au niobium et au zirconium en les séparant ainsi que d'autres éléments (comme l'étain et le cérium) de l'uranium par extraction au chloroforme de leurs complexes de cupferron à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique à 10 % (1,5). On évite l'interférence due au chrome en le volatilisant sous forme de chlorure de chromyle à partir d'un milieu acide chlorhydrique-acide perchlorique avant l'étape d'extraction. De même, le fluosilicate est éliminé en le volatilisant sous forme d'acide fluosilicique à partir d'un milieu d'acide perchlorique (1).

Le cobalt, le plomb et le nickel ne sont pas séparés de l'uranium par l'extraction au cupferron-chloroforme et le cuivre et le bismuth ne sont que partiellement séparés. La présence de cobalt et de plomb, jusqu'à des valeurs de 25 mg de chacun d'eux, ne cause pas d'erreur notable lorsque l'absorbance du complexe d'uranium est mesurée à 400 nm (1,6). De grandes quantités de nickel, de cuivre, de cobalt, de bismuth, de plomb et de chrome peuvent être séparées de l'uranium par électrolyse avec une cathode de mercure à partir d'un milieu d'acide perchlorique (7).

Des quantités de cuivre et de thorium allant jusqu'à respectivement 50 mg et 250 mg n'interfèrent pas pendant la formation du complexe (2). Le tungstène interfère car il n'est que partiellement extrait dans le chloroforme sous forme de complexes de cupferron à partir d'un milieu d'acide dilué (5,8). L'oxalate et le tartrate interfèrent aussi (8).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant de 0,02 à 10 % environ d'uranium.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'URANIUM à 0,2 mg/mL. Dissoudre 0,2358 g d'oxyde urano-uranique pur dans 15 mL d'acide nitrique concentré et faire évaporer la solution à sec. Ajouter des portions de 100 mL d'eau et d'acide chlorhydrique concentré, et si nécessaire, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Transvaser la solution résultante dans un flacon volumétrique de 1 L et la diluer au volume avec de l'eau.

SOLUTION DE THIOCYANATE D'AMMONIUM à 50 % *m/V*. Préparer la solution fraîche (Remarques 1 et 2) selon les besoins et la filtrer avant utilisation.

SOLUTION DE CHLORURE D'ÉTAIN à 10 % *m/V*. Dissoudre 10 g de chlorure d'étain dihydraté dans 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à 100 mL avec de l'eau. Préparer la solution fraîche selon les besoins et la filtrer si nécessaire.

SOLUTION DE CUPFERRON à 9 % *m/V*. Préparer la solution fraîche selon les besoins et la filtrer si nécessaire.

SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM, saturée.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 10 % *v/v*.

CHLOROFORME. Qualité Reagent A.C.S.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Dans six flacons volumétriques de 100 mL ajouter à l'aide d'une burette respectivement 2,5; 5; 10; 15; 20 et 25 mL de la solution étalon d'uranium à 0,2 mg/mL et diluer chaque solution à environ 50 mL avec de l'acide chlorhydrique à 10 %. Ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique à 10 % dans un septième flacon pour former le blanc de réactif. Ajouter 2 mL de solution de chlorure d'étain à 10 % dans chaque flacon et mélanger bien les solutions. Ajouter 25 mL de solution de thiocyanate d'ammonium à 50 % à la solution à plus faible teneur en uranium, la diluer au volume avec de l'eau, la mélanger bien et immédiatement (Remarques 2 et 3) mesurer l'absorbance de la solution à 400 nm (Remarque 4) en prenant de l'eau comme solution de référence, et en utilisant des cuves de 40 mm. Procéder de la même façon à la formation du complexe d'uranium-thiocyanate et à la mesure de l'absorbance de chacune des solutions restantes d'uranium ainsi que de la solution de blanc. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour chaque solution d'uranium-thiocyanate en soustraction celle que l'on obtient pour la solution de blanc. Tracer la courbe de la teneur en uranium en milligrammes en fonction de l'absorbance.

MODES OPÉRATOIRES

Teneur en uranium inférieure ou égale à 1 %

Dans cette méthode on utilise un blanc de réactif parallèlement aux échantillons.

Selon la teneur prévue en uranium, placer 0,5-1 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 250 mL (Remarque 5) et l'humidifier avec environ 3 mL d'eau. Ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et chauffer le mélange à feu doux pendant environ 10 min. Ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré et 20 mL d'acide perchlorique et chauffer la solution jusqu'à la fin de l'émission d'oxydes d'azote. Enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique (Remarques 6 et 7). Couvrir le bécher et, s'il y a du chrome, ajouter de l'acide chlorhydrique concentré par petites quantités et faire évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique, après l'addition de chaque quantité, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'émission de chlorure de chromyle (c'est-à-dire de vapeur orange). Faire évaporer la solution résultante à sec, puis ajouter 20 mL d'eau et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Si nécessaire, filtrer la solution (papier Whatman n° 40) dans un bécher de 250 mL et laver le bécher, le papier et le résidu bien avec de l'eau. Jeter le papier et le résidu. Si nécessaire, faire évaporer la solution à environ 75 mL.

Ajouter goutte à goutte de la solution saturée de permanganate de potassium (Remarque 8)

à la solution résultante jusqu'à ce qu'elle demeure rouge pendant au moins 30 s, puis la faire refroidir à 5-10°C dans un bain de glace. Transvaser la solution résultante dans un entonnoir à décantation de 250 mL et la diluer à environ 100 mL avec de l'eau froide. Ajouter suffisamment de solution de cupferron à 9 % (Remarque 9) pour précipiter le fer et d'autres éléments, bien mélanger la solution, puis ajouter 15 mL de chloroforme, boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Laisser les couches se séparer, puis soutirer et jeter la couche de chloroforme. Extraire la solution trois ou quatre fois de plus en se servant de portions de 5 ou de 10 mL de chloroforme et l'agiter pendant 1 min à chaque fois jusqu'à ce que la couche organique devienne incolore. Jeter chaque extrait.

Transvaser la phase aqueuse dans un bécher de 250 mL, la chauffer doucement pour enlever le chloroforme résiduel, puis faire évaporer la solution à environ 25 mL. Couvrir le bécher et ajouter des portions de 5 mL d'acides nitrique et perchlorique concentrés. Faire évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique et poursuivre cette opération pendant environ 15 min pour détruire la matière organique. Faire refroidir la solution, puis enlever le couvercle et faire évaporer la solution à sec pour enlever l'acide perchlorique (Remarque 10). Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire évaporer la solution à sec une nouvelle fois (Remarque 11). Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 25 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Transvaser les solutions de blanc et d'échantillon dans des flacons volumétriques de 100 mL et les diluer à environ 50 mL avec de l'eau. Ajouter 2 mL de solution de chlorure d'étain à 10 % dans chaque solution, puis procéder à la formation du complexe jaune de thiocyanate et à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour la solution d'échantillon en soustrayant celle que l'on obtient pour la solution de blanc de réactif et déterminer la teneur en uranium de la solution d'échantillon en se référant à la courbe d'étalonnage (Remarque 5).

Teneur en uranium supérieur à 1 %

Selon la teneur prévue en uranium (Remarque 12), décomposer 0,5-1 g d'échantillon en appliquant la méthode décrite ci-dessus (Remarque 5) et faire évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Laisser refroidir la solution, ajouter environ 100 mL d'eau et, si nécessaire, chauffer doucement pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (200-500 mL) et la diluer au volume avec de l'eau. Transvaser une partie aliquote convenable (jusqu'à 100 mL) contenant jusqu'à 5 mg d'uranium dans un bécher de 150 mL et faire évaporer la solution à sec. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 30 mL d'eau au résidu et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels, puis oxyder l'uranium et laisser refroidir la solution comme décrit ci-dessus. Transvaser la solution résultante dans un entonnoir à décantation de 125 mL, la diluer à environ 50 mL avec de l'eau et procéder à l'extraction au cupferron-chloroforme comme décrit ci-dessus. Transvaser la phase aqueuse dans le bécher original et procéder à la destruction des substances organiques et au dosage de l'uranium de la partie aliquote comme décrit ci-dessus (Remarque 13).

REMARQUES

1. On ne devrait pas utiliser les solutions de thiocyanate d'ammonium qui sont au repos depuis plus d'un jour. Le chlorure d'étain qui est utilisé comme réducteur pour le fer avant la formation du complexe interfère dans une certaine mesure car il réagit lentement avec l'ion thiocyanate. Cette interférence n'a pas d'effet sérieux lorsque l'on utilise une solution de thiocyanate fraîche pour la formation du complexe. Cependant, son importance augmente rapidement lorsque la solution vieillit, (3). Bien que la solution puisse être légèrement rose, en raison des traces de fer (III), cette couleur disparaît pendant la formation du complexe car le fer est réduit par le chlorure d'étain.
2. La concentration de la solution de thiocyanate d'ammonium ne devrait pas varier de

beaucoup par rapport à la valeur recommandée. De plus, étant donné que l'absorbance des solutions de thiocyanate d'uranium augmente en même temps que la concentration de thiocyanate, il faut contrôler de façon assez stricte l'addition de solution de thiocyanate aux solutions étalons d'uranium afin d'éviter des erreurs (2).

3. L'absorbance du complexe de thiocyanate d'uranium diminue légèrement au repos, tandis que celle du blanc augmente après 1 h environ. C'est pourquoi, afin d'éviter les erreurs, la solution de thiocyanate d'ammonium devrait être ajoutée à une seule solution à la fois et l'absorbance de la solution devrait être mesurée immédiatement en prenant de l'eau comme solution de référence. De plus, il n'est pas toujours possible d'obtenir des résultats reproductibles lorsque l'on utilise différentes solutions de thiocyanate d'ammonium préparées à partir du même lot probablement en raison de petites variations de la concentration de thiocyanate (Remarque 2) ou éventuellement en raison de la température. En conséquence, pour éliminer les erreurs, il faut préparer une courbe d'étalonnage pour chaque nouvelle solution de thiocyanate, ou de préférence mesurer l'absorbance de deux solutions d'étalonnage des teneurs en uranium légèrement supérieures et inférieures à celle de la solution d'échantillon (ou de la partie aliquote) au moment ou l'on procède à la mesure de l'absorbance de la solution échantillon. La teneur en uranium de la solution d'échantillon (ou de la partie aliquote) peut alors être déterminée en comparant la valeur de l'absorbance obtenue aux valeurs correspondant aux deux solutions d'étalonnage (6).

4. Bien que le complexe de thiocyanate d'uranium présente une bande d'absorption à environ 330 nm (8), on utilise la valeur de 400 nm pour la mesure spectrophotométrique afin de minimiser l'interférence du cobalt et du plomb (1).

5. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de silice, utiliser un bécher en Téflon, ajouter environ 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et procéder comme décrit.

6. En l'absence de chrome, faire évaporer la solution à sec et procéder comme décrit.

7. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de nickel, de cuivre, de cobalt, de bismuth, de plomb ou de chrome, on peut les éliminer à cette étape par électrolyse avec une cathode de mercure à partir d'un milieu d'acide perchlorique 3-5 % (7).

8. On ajoute la solution de permanganate de potassium pour s'assurer que tout l'uranium présent est à l'état hexavalent. L'uranium (IV) est partiellement extrait sous forme de cupferron à partir d'un milieu acide (5).

9. Une quantité de 2 à 2,5 mL environ de solution de cupferron à 9 % est généralement suffisante pour la complexation de 10 mg d'ions métalliques. Pour s'assurer que la précipitation est totale, extraire la solution deux fois avec du chloroforme, puis ajouter 1 mL de solution de cupferron. Si la précipitation est complète, il en résulte un précipité blanc transitoire dû à la présence de l'excès de cupferron.

10. Les sels seront bruns à cette étape en raison de la présence de dioxyde de manganèse.

11. Les sels devraient être jaune pâle à ce moment en raison de la réduction du manganèse (IV) (Remarque 10) par l'ion chlorure. S'ils demeurent bruns, il se peut que toute la matière organique n'ait pas été décomposée. Dans ce cas, couvrir le bécher, ajouter des portions de 5 mL d'acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique et répéter la réduction aux fumées et les étapes suivantes.

12. Si les échantillons contiennent plus de 1 % d'uranium, il n'est pas nécessaire d'utiliser un blanc de réactif dans le cadre de cette méthode.

13. Si l'on utilise une courbe d'étalonnage (Remarque 3), corriger l'absorbance de la solution d'échantillon en soustrayant celle que l'on obtient pour la solution d'échantillon en soustrayant celle que l'on obtient

pour la solution d'étalonnage de blanc. Si l'on utilise deux solutions d'échantillon à des fins de référence comme décrit à la Remarque 3, il n'est pas nécessaire de procéder à la correction du blanc.

CALCUL

$\% U_3O_8 = 1{,}179 \times \% U$

RÉFÉRENCES

1. Ingles, J.C. "Manual of analytical methods for the uranium concentrating plant" (Part II); Mines Branch Monographe 866; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; Method U-6; 1958.

2. Currah, J.E. et Beamish, F.E. "Colorimetric determination of uranium with thiocyanate"; Anal Chem 19:609-612, 1947.

3. Crouthamel, C.E. et Johnson, C.E. "Spectrophotometric determination of uranium by thiocyanate method in acetone medium"; ibid. 24:1780-1783; 1952.

4. Kingery, W.D. et Hume, D.N. "A spectrophotometric investigation of bismuth thiocyanate complexes"; J Am Chem Soc 71:2393-2397; 1949.

5. Stary, J. "The solvent extraction of metal cnelates"; New York, MacMillan; 115-121; 1964.

6. Donaldson, E.M., ouvrage non publié

7. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 94-95; 1938.

8. International Union of Pure and Applied Chemistry. "Spectrophotometric data for colorimetric analysis"; London, Butterworths; 565-566; 1963.

DOSAGE DE L'URANIUM DANS LES MINÉRAUX ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE AU 2 (5 BROMO-2-PYRIDYLAZO) 5 DIÉTHYLAMINOPHÉNOL APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION SOUS FORME DE NITRATE

PRINCIPE

L'uranium est séparé des éléments de la matrice par extraction sous forme de nitrate puis il est dosé par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance à 574 nm du complexe rouge d'uranium (VI) 2 (5 bromo-2-pyridylazo) 5 diéthylaminophénol (bromo-PADAP) formé au pH 7,6 dans un milieu d'alcool éthylique à 80 % contenant de l'acide 1,2 diamino cyclohexane tétracétique (DCTA), de l'acide sulfosalicilique et du fluorure de sodium comme agents de complexation (1,2). L'absorptivité molaire du complexe à cette longueur d'onde est 7,40 x 10^3 $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

GÉNÉRALITÉS

Les minéraux, les minerais et les produits de traitement solubles dans les acides sont décomposés par les acides nitrique et fluorhydrique. La solution est évaporée aux fumées d'acide perchlorique et les sels sont dissous dans de l'acide nitrique dilué. Les matières réfractaires sont décomposées par fusion avec du fluoborate de sodium et le produit de fusion est dissous dans de l'acide nitrique dilué. L'uranium est ensuite séparé des éléments de la matrice par extraction dans une solution d'oxyde de tri-n-octylphosphine-cyclohexane à partir d'un milieu d'acide nitrique 1,7 M contenant du fluorure de sodium comme agent de complexation. On dose l'uranium de la phase organique résultante.

INTERFÉRENCES

Les ions colorés (cobalt (II), chrome (III), chrome (IV), cuivre (II), nickel, vanadium (IV), vanadium (V), et fer (III) ainsi que le phosphate qui forment un composé insoluble avec l'uranium, interfèrent dans cette méthode. L'arsenic (V) et le zirconium interfèrent aussi. S'il n'y a pas séparation préalable de l'uranium, les quantités maximales approximatives de ces ions qui peuvent être présentes pendant la formation du complexe sans produire d'erreur appréciable dans le dosage de l'uranium sont les suivantes: 0,5 mg d'arsenic (V), de zirconium et de phosphate, 3 mg de chrome (VI), de cuivre (II) et de nickel, 4 mg de cobalt (II), 0,2 mg de chrome (III), 1 mg de vanadium (IV), et 6 mg de fer (III). Des quantités pouvant atteindre 5 mg d'aluminium, beryllium, bismuth, calcium, magnésium, cadmium, mercure (II), manganèse (II), molybdène (VI), tungstène (VI), plomb, étain (II), thorium et néodymium n'interfèrent pas (1).

On élimine l'interférence due à jusqu'à 500 mg de phosphate, 10 mg de zirconium et au moins 20 mg d'arsenic (V), de chrome (III), de fer (III), de vanadium (V), de thorium et de cérium (IV) en séparant l'uranium de ces éléments par extraction sous forme de nitrate d'uranyl dans une solution de tri-n-oxyde d'octylphosphine-cyclohexane à partir d'un milieu d'acide nitrique 1,7 M contenant de l'acide ascorbique comme réducteur et du fluorure de sodium comme agent de complexation. L'acide ascorbique réduit le cérium, le vanadium et le fer à des états d'oxydation inférieurs et empêche leur co-extraction. Le fluorure de sodium complexe le zirconium et le thorium et empêche leur extraction. Le molybdène est co-extrait dans une certaine mesure, mais il peut y en avoir jusqu'à 20 mg pendant la phase d'extraction sans que cela n'entraîne d'erreur dans le dosage de l'uranium. Il peut y avoir jusqu'à au moins 20 mg d'aluminium, d'or (III), de néodymium, de platine (IV), d'antimoine (III), d'étain (IV) et de titane sans que cela n'entraîne d'erreur (1).

Il n'y a pas d'interférence dans l'extraction de l'uranium si les quantités de sulfate et de chlorure ne dépassent pas 500 mg. Cependant, ces anions devraient être absents car ils pourraient augmenter la co-extraction des éléments interférents. Une grande quantité d'aluminium, en conjonction avec le thorium ou le zirconium, peut interférer du fait de sa réaction sélective avec le fluorure qui est ajouté pour complexer

ces éléments. Cela peut entraîner un résultat élevé dans le dosage de l'uranium du fait de la co-extraction subséquente du zirconium et du thorium (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant de 0,001 à 5 % environ d'uranium.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'URANIUM à 0,1 mg/mL. Dissoudre 0,1179 g d'oxyde urano-uranique pur (U_3O_8) dans 10 mL d'acide nitrique concentré et diluer la solution à 1 L avec de l'eau. Préparer une solution à 10 µg/mL en diluant 10 mL de cette solution mère et 13 mL d'acide nitrique concentré à 100 mL avec de l'eau. Préparer la solution diluée fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE BROMO-PADAP à 0,05 *m/V* dans de l'alcool éthylique.

SOLUTION DE COMPLEXATION. Placer 6,25 g d'acide 1,2 diaminocyclohexane tétracétique, 1,25 g de fluorure de sodium et 16 g d'acide sulfosalicilique dans 500 mL d'eau, puis à l'aide d'un pH mètre, ajuster le pH du mélange à 8,35 avec une solution d'hydroxyde de sodium à 40 %.

SOLUTION TAMPON DE TRIÉTHANOLAMINE. Dissoudre 74,5 g du réactif dans 400 mL d'eau, puis à l'aide d'un pH-mètre ajuster le pH de la solution à 8,35 avec de l'acide perchlorique concentré. Laisser la solution reposer toute la nuit, puis, si nécessaire, ajuster le pH à nouveau à 8,35 et diluer la solution résultante à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE à 5 % *m/V*. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

ACIDE NITRIQUE 2 M. Diluer 128 mL d'acide nitrique concentré à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION D'OXYDE DE TRI-N-OCTYLPHOSPHINE 0,1 M dans du cyclohexane. Dissoudre 19,3 g du réactif dans du cyclohexane et diluer la solution à 500 mL avec du cyclohexane.

ALCOOL ÉTHYLIQUE à 95 %.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Dans huit entonnoirs à décantation de 60 mL marqués à environ 40 mL, ajouter à l'aide d'une burette, respectivement 0,5; 1,25; 2,5; 3,75; 5; 10; 15 et 20 mL de la solution étalon diluée d'uranium à 10 µg/mL et diluer chaque solution au niveau avec de l'acide nitrique 2 M. Ajouter 40 mL d'acide nitrique 2 M dans un neuvième entonnoir pour former le blanc de réactif. Ajouter 5 mL de solution de fluorure de sodium à 2 % et 2 mL de solution d'acide ascorbique à 5 % dans chaque entonnoir et bien mélanger la solution, puis à l'aide d'une pipette, ajouter 5 mL de solution d'oxyde de tri-n-octylphosphine (Remarque 1), boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer et jeter la couche aqueuse inférieure.

Transvaser 2 mL (Remarque 1) de chacun des extraits résultants dans des flacons volumétriques de 25 mL secs, puis ajouter successivement 1 mL de solution de complexation, 4 mL de solution de bromo-PADAP à 0,05 % et 1 mL de solution tampon de triéthanolamine dans chaque flacon et mélanger bien les solutions après chaque addition. Boucher les flacons et laisser les solutions reposer pendant 10 min pour s'assurer de la formation du complexe. Ajouter à l'aide d'une pipette 16 mL d'alcool éthylique dans chaque flacon (Remarque 2), diluer les solutions au volume avec de l'eau et les mélanger bien. Mesurer l'absorbance de chacune des cinq solutions à plus faible teneur en uranium (Remarques 3 et 4) à 574 nm en prenant la solution de blanc comme référence, et en utilisant des cuves de 40 mm. Mesurer de la même façon l'absorbance de chacune des sept solutions à plus forte teneur en uranium en utilisant des cuves de 10 mm. Tracer la courbe de la teneur en uranium en microgrammes en fonction de l'absorbance pour chaque série de mesures (Remarque 5).

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces deux méthodes, on analyse un blanc de réactif parallèlement aux échantillons.

Minéraux, minerais et produits de traitement solubles dans les acides

Selon la teneur prévue en uranium, placer 0,05-0,1 g d'échantillon pulvérisé dans une capsule en platine de 100 mL et ajouter des portions de 5 mL d'acides nitrique et fluorhydrique concentrés. Laisser le mélange digérer à la température ambiante pendant environ 15 min, puis faire évaporer la solution à sec dans un bain-marie. Répéter les additions d'acides nitrique et fluorhydrique ainsi que l'évaporation subséquente de la solution à sec, puis ajouter 2 mL d'acide perchlorique concentré et faire évaporer la solution jusqu'à ce qu'il ne demeure qu'environ 1 mL d'acide perchlorique. Ajouter 20 mL d'acide nitrique 2 M et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels.

Si l'échantillon contient 200 µg ou moins d'uranium, transférer l'échantillon (Remarques 6 et 7) et les solutions de blanc dans des entonnoirs à décantation de 60 mL, en lavant la capsule avec de l'acide nitrique 2 M, et diluer les solutions à environ 40 mL avec la même solution acide. Ajouter 5 mL de solution de fluorure de sodium à 2 % et 2 mL de solution d'acide ascorbique à 5 % et procéder à l'extraction de l'uranium, à la formation du complexe de bromo-PADAP et à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus, en utilisant des cuves de 10 ou 40 mm selon les besoins. Déterminer la teneur en uranium de la solution échantillon par référence à la courbe d'étalonnage appropriée.

Si l'échantillon contient plus de 200 mg d'uranium, transvaser les solutions échantillons (Remarque 6) et de blanc dans des flacons volumétriques de 100 mL et les diluer au volume avec de l'acide nitrique 2 M. Transvaser une partie aliquote identique convenable (jusqu'à 40 mL) de chaque solution dans des entonnoirs à décantation de 60 mL, les diluer à 40 mL avec de l'acide nitrique 2 M, si nécessaire, puis procéder à l'extraction et au dosage de l'uranium comme décrit ci-dessus.

Minéraux, minerais et produits de traitement réfractaires

Placer 0,05-0,1 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en platine de 30 mL, ajouter un excès de 10 fois la masse de fluoborate de sodium et mélanger bien. Faire fondre avec soin le mélange sur une flamme libre et le conserver à l'état fondu pendant quelques minutes pour s'assurer de la décomposition complète de l'échantillon. Faire refroidir le creuset et ajouter 15-20 mL d'acide nitrique 2 M. Chauffer à feu doux pour dissoudre le produit de fusion, puis selon la teneur prévue de l'échantillon en uranium, procéder à l'extraction et au dosage de l'uranium comme décrit ci-dessus, en utilisant la solution résultante ou une partie aliquote convenable de la solution après l'avoir diluée au volume recommandé avec de l'acide nitrique 2 M.

REMARQUES

1. Pour obtenir des résultats reproductibles, il faut contrôler de façon stricte le temps permis pour le vidage des pipettes contenant soit la solution d'oxyde de tri-n-octylphosphine cyclohexane, soit une solution dans l'alcool éthylique de bromo-PADAP. Une durée de 15 s convient pour une pipette dans une position verticale (2).
2. Étant donné le changement de volume qui se produit lorsque l'on mélange de l'alcool éthylique et de l'eau, l'alcool éthylique devrait être ajouté de façon à ce qu'il se produise un mélange maximal pendant son addition. Il se produit une turbulence suffisante pour assurer le mélange adéquat dans le flacon si l'on dirige le jet d'alcool éthylique de la pipette vers le centre du col du flacon plutôt que sur les bords (2).
3. Les cuves doivent être fermées pendant les mesures de l'absorbance pour éviter l'évaporation d'alcool éthylique. Il pourrait alors se produire des courants de convexion dans la solution qui modifieraient les résultats de la mesure de l'absorbance (2).
4. Le complexe d'uranium-bromo-PADAP formé dans ces conditions est stable pendant au moins 18 heures (1).
5. Le teneurs en uranium des solutions finales sont respectivement 2, 5, 10, 15, 20, 40, 60 et 80 µg.

6. Si l'on soupçonne la présence d'uranium dans la matière insoluble dans les acides, l'échantillon doit être décomposé et analysé par la méthode impliquant la fusion avec du fluoborate de sodium.
7. Le transvasement de la solution de la capsule en platine dans l'entonnoir à décantation ou, selon la teneur prévue en uranium, dans le flacon volumétrique est facilité par l'utilisation d'un entonnoir à tige courte que l'on place dans le col de l'ampoule de décantation ou du flacon.

CALCUL

$\% U_3O_8 = 1{,}179 \times \% U$

AUTRES APPLICATIONS

En modifiant la méthode de décomposition ou l'extraction d'oxyde de tri-n-octylphosphine-cyclonexane, cette méthode peut servir au dosage de l'uranium dans l'acide phosphorique, les roches phosphatées, l'oxyde de thorium, le zirconium métallique, l'oxyde de zirconium et le zirconate-titanate de plomb (1,2).

RÉFÉRENCES

1. Johnson, D.A. et Florence, T.M. "Spectrophotometric determination of uranium (VI) with 2 (5 bromo-2-pyridylazo) 5 diéthylaminophénol"; Anal Chim Acta 53:78-79; 1971.

2. Ashbrook, A.W. "The spectrophotometric determination of uranium in ores, residues and other materials"; Extraction Metallurgy Division Information Circular IC 266; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1971.

DOSAGE DU VANADIUM DANS LES MINERAIS ET CONCENTRÉS DE FER, DANS LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS SOLUBLES DANS LES ACIDES, LE SABLE SILICEUX, LE GRÈS, LE QUARTZITE, LES ROCHES CARBONATÉES, L'ARGILE ET LE SCHISTE ARGILEUX PAR LA MÉTHODE À LA N-BENZOYLE-N-PHÉNYLHYDROXYLAMINE ET À L'EXTRACTION AU CHLOROFORME

PRINCIPE

Le vanadium est dosé par mesure spectrophotométrique à 475 nm, de l'absorbance d'une solution du complexe rouge vanadium (V)-n-benzoyle-n-phénylhydroxylamine (NBPHA) qui est extrait dans le chloroforme à partir d'un milieu acide fluorhydrique 4 M - acide sulfurique 2 M contenant du persulfate d'ammonium comme oxydant (1). L'absorptivité molaire de ce complexe, à 475 nm, est de $4{,}28 \times 10^2$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (1).

GÉNÉRALITÉS

Les roches et les minéraux silicatés solubles dans les acides, le sable siliceux, le grès, le quartzite, les roches carbonatées, l'argile et le schiste argileux sont décomposés par les acides fluorhydrique, nitrique et sulfurique. La solution est évaporée jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique et les sels sont dissous dans l'eau. On dose en dernier lieu le vanadium de la solution obtenue. Les minerais et concentrés de fer sont décomposés par les acide chlorhydrique et sulfurique et la solution est évaporée jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Les produits insolubles dans les acides sont séparés par filtrage et calcinés, et la silice éliminée par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium. Le résidu obtenu est fondu avec du carbonate de sodium, et le produit de fusion est dissous dans le filtrat initial. La solution résultante sert au dosage du vanadium.

INTERFÉRENCES

Les ions suivants: magnésium, calcium, aluminium, manganèse (II), cobalt, nickel, cuivre (II), cadmium, zinc, bismuth, arsenic (V), antimoine (III), antimoine (V) et étain (IV), et jusqu'à au moins 500 mg de fer, de niobium, de tantale, de titane et de zirconium, et jusqu'à 50 mg de molybdène et de tungstène n'interfèrent pas dans cette méthode. Le chrome et le cérium interfèrent s'ils se retrouvent respectivement à l'état hexavalent et tétravalent. On élimine les interférences dues à des quantités modérées de ces derniers éléments (jusqu'à 10 mg environ) en réduisant ces ions à l'état trivalent avec du fer (II). Le vanadium est aussi réduit par le fer (II), mais il est ensuite oxydé de nouveau à l'état pentavalent avec le persulfate d'ammonium; le chrome (III) et le cérium (III) ne sont pas oxydés de nouveaux dans ces conditions, sauf peut être en présence d'argent (1).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique à des échantillons contenant près de 0,0005 à 0,15 % de vanadium, mais des matières à plus fortes concentrations peuvent aussi être analysées si l'on utilise une plus petite prise ou une partie aliquote convenable d'une solution de la prise dans l'acide sulfurique.

APPAREILLAGE

Entonnoirs à décantation de 125 mL en prolypropylène (en forme de poire).

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE VANADIUM à 0,2 mg/mL. Dissoudre 0,1785 g de pentoxyde de vanadium pur (Remarque 1) en chauffant avec 50 mL d'acide sulfurique à 50 % et 5 mL d'acide nitrique concentré. Évaporer la solution obtenue jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique, refroidir et diluer à 500 mL avec de l'eau. Diluer 25 mL de cette solution mère à 200 mL avec de l'eau pour préparer une solution à 25 µg/mL. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION DE NBPHA à 0,1 % *m/V* dans le chloroforme. Conserver dans un flacon brun.

SOLUTION DE SULFATE FERREUX AMMONIACAL à 10 % *m/v*. Dissoudre 5 g de sulfate ferreux ammoniacal hexahydraté dans 30 mL d'eau environ, ajouter 1 mL d'acide sulfurique à 50 % avec de l'eau. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION DE PERSULFATE D'AMMONIUM à 10 % *m/v*. (Solution fraîchement préparée).

ACIDE SULFURIQUE 12,5 M. Ajouter 695 mL d'acide sulfurique concentré, lentement et tout en agitant, dans 275 mL d'eau dans un bécher de 1 500 mL en pyrex. Laisser la solution refroidir à la température ambiante, transvaser dans un flacon volumétrique de 1 L et diluer au volume avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *v/v*.

ACIDE FLUORHYDRIQUE 25 M. Diluer 218 mL d'acide fluorhydrique concentré à 250 mL avec de l'eau dans un flacon en plastique.

CHLOROFORME (exempt d'alcool). Qualité pour chromatographie. Le chloroforme qualité "Reagent A.C.S." peut être purifié par 5 ou 6 lavages avec de l'eau suivis d'une distillation après séchage sur du chlorure de calcium (2).

COURBE D'ÉTALONNAGE

Ajouter 8 mL d'acide sulfurique 12,5 M à sept entonnoirs à décantation de 125 mL en polypropylène marqués à 50 mL environ: puis, à l'aide d'une burette, ajouter aux six derniers entonnoirs respectivement, 1, 2, 3, 4, 5 et 6 mL de solution étalon de vanadium diluée à 25 µg/mL. Le contenu du premier entonnoir constitue le blanc. Ajouter successivement 8 mL d'acide fluorhydrique 25 M et 4 mL de solution de sulfate ferreux ammoniacal à 10 % à chaque entonnoir diluer les solutions à 40 mL environ avec de l'eau et les bien mélanger. Ajouter 5 mL de solution de persulfate d'ammonium à 10 %, diluer jusqu'à la marque de 50 mL avec de l'eau et bien mélanger. Ajouter 10 mL de solution chloroformique de NBPHA 0,1 %, boucher et agiter pendant 2 min. Attendre quelques minutes pour permettre aux phases de se séparer, puis filtrer la phase organique sur un tampon d'ouate dans un flacon volumétrique sec de 25 mL. Extraire trois fois de plus la solution en utilisant successivement 5, 3 et 3 mL de solution de NBPHA et en agitant pendant 2 min chaque fois. Combiner les extraits au premier, puis rincer l'entonnoir et le tampon avec 1 ou 2 mL de chloroforme et diluer au volume avec du chloroforme (Remarque 2). Déterminer l'absorbance de chaque solution, à 475 nm, par comparaison avec le chloroforme comme solution de référence, en utilisant des cuves de 20 mm. Corriger l'absorbance de chaque solution de vanadium-NBPHA en soustrayant la valeur obtenue pour le blanc. Tracer la courbe en microgrammes du vanadium en fonction de l'absorbance.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires on utilise un blanc de réactif avec les échantillons.

Roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, sable siliceux, grès, quartzite, roches carbonatées, argile et schiste argileux.

Placer 0,1-0,5 g d'échantillon en poudre, suivant la teneur présumée en vanadium, dans un bécher de 250 mL en Téflon. Ajouter 8 mL d'acide sulfurique 12,5 M et des volumes de 5 mL d'eau, des acides nitrique et fluorhydrique concentrés et traiter le mélange par digestion à la température ambiante pendant 30 min environ. Évaporer la solution obtenue jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique, refroidir et, si nécessaire, répéter l'addition d'eau et d'acides fluorhydrique et nitrique concentrés et l'évaporation jusqu'aux fumées, jusqu'à la décomposition complète de l'échantillon. Refroidir, rincer les parois du bécher avec une petite quantité d'eau et évaporer de nouveau la solution jusqu'aux fumées pour assurer l'élimination complète de l'acide nitrique. Refroidir, ajouter 5 mL d'eau, et, si nécessaire, chauffer à feu doux pour clarifier la solution. Laisser refroidir la solution à la température ambiante (Remarque 3), puis juste avant l'extraction, ajouter 8 mL d'acide fluorhydrique 25 M (Remarques 4 et 5).

Transvaser la solution obtenue dans un entonnoir à décantation de 125 mL en polypropylène et procéder à l'extraction du vanadium et à la

mesure de l'absorbance tel que décrit précédemment. Corriger l'absorbance de la solution de prise en soustrayant la valeur obtenue pour le blanc et déterminer la teneur en vanadium de la prise en se reportant à la courbe d'étalonnage.

Minerais de fer et concentrés

Placer 2 g de prise pulvérisée dans un bécher de 250 mL et ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher et chauffer le mélange à feu doux sans le faire bouillir jusqu'à décomposition complète des matières solubles dans les acides. Enlever le couvercle, ajouter 25 mL d'acide sulfurique à 50 % et faire évaporer doucement la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Laisser refroidir la solution, ajouter environ 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution obtenue à l'aide d'un papier filtre Whatman n° 40 dans un bécher de 400 mL, transférer quantitativement le résidu sur le papier filtre et rincer bien le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau.

Placer le papier contenant le résidu dans un creuset en platine de 30 mL, le brûler à basse température et calciner le résidu à environ 700°C. Laisser refroidir le creuset et ajouter 3 mL d'acide sulfurique à 50 %, et d'acide fluorhydrique concentré, et 2 mL d'acide nitrique concentré. Chauffer à feu doux pour décomposer le résidu, puis évaporer la solution à sec afin d'éliminer la silice et l'acide sulfurique. Ajouter 2 g de carbonate de sodium au résidu, couvrir le creuset et faire fondre le mélange au-dessus d'un chalumeau jusqu'à l'obtention d'un produit de fusion clair. Laisser refroidir le creuset puis le placer avec son couvercle dans le bécher couvert contenant le filtrat initial. Après dissolution du produit de fusion, enlever le bécher et son couvercle et les rincer soigneusement avec de l'eau. Si nécessaire (Remarque 6), filtrer la solution résultante à l'aide d'un papier filtre Whatman n° 42, dans un flacon volumétrique de 200 mL et la diluer au volume avec de l'eau (Remarque 7). Transvaser des parties aliquotes appropriées (10-50 mL) des solutions de prise et de blanc dans des béchers de 250 mL et les faire évaporer jusqu'à sec. Laisser refroidir les solutions, ajouter 6 mL d'acide sulfurique 12,5 M et environ 10 mL d'eau, et chauffer pour dissoudre les sels. Laisser refroidir les solution obtenues à température ambiante, puis les transvaser dans des entonnoirs à décantation en polypropylène. Ajouter 6 mL d'acide fluorhydrique 25 M (Remarque 4) dans chaque entonnoir et procéder à l'extraction et au dosage du vanadium comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. Si la pureté du pentoxyde de vanadium est douteuse, la teneur en vanadium du réactif peut être dosée comme suit (3), et la solution étalon préparée en conséquence:

   Placer 0,2000 g de pentoxyde de vanadium dans un bécher de 250 mL, ajouter environ 10 mL d'eau et 6 mL d'acide sulfurique à 50 % et chauffer jusqu'à la dissolution de l'oxyde. Diluer la solution à environ 125 mL avec de l'eau, ajouter 1 g de sulfite de sodium par petites portions, pour réduire le vanadium à l'état tétravalent et faire bouillir la solution (sans couvrir) pendant 15-20 min pour chasser l'anhydride sulfureux en excès. Pendant que la solution est encore chaude, titrer la solution chaude avec une solution étalon de permanganate de potassium 0,1 N (0,02 M) (1 mL = 5,094 mg de vanadium), préalablement étalonnée avec l'oxalate de sodium, tel que décrit dans la méthode volumétrique à l'oxalate pour le dosage du calcium (p.422) jusqu'au virage de la couleur jaune pur de la solution. Corriger le résultat obtenu en soutrayant la valeur obtenue pour le blanc qui est traité selon la même méthode.

Ainsi:

$$\% V = \frac{(V - v) \times N \times 50,94}{\text{masse de } V_2O_5 \text{ utilisée (mg)}} \times 100$$

où:

V = volume (mL) de la solution de permanganate de potassium nécessaire au titrage de la solution de pentoxyde de vanadium,

V = volume (mL) de la solution de permanganate de potassium nécessaire au titrage du blanc,

N = normalité de la solution du permanganate de potassium.

La masse (g) de pentoxyde de vanadium nécessaire à la solution étalon

$$= 0{,}1785 \times \frac{56{,}01}{\text{vanadium trouvé (\%)}}$$

où:

56,01 = pourcentage de vanadium théorique dans le pentoxyde de vanadium pur.

Si l'on ne dispose pas de pentoxyde de vanadium, on peut utiliser du métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) pour la préparation de la solution étalon de vanadium, mais la pureté du réactif devrait être vérifiée tel que décrit précédemment.

2. L'absorbance du complexe vanadium-NBPHA en solution dans le chloroforme reste constante pendant 24 heures au moins (1).
3. Des échantillons contenant plus de 0,15 % de vanadium peuvent être analysés à ce stade si la solution est diluée au volume avec de l'eau dans un flacon volumétrique de dimension appropriée et si on utilise une partie aliquote convenable (jusqu'à 20 mL) de la solution obtenue. Avec cette méthode, il faut ajouter suffisamment d'acide sulfurique 12,5 M à la partie aliquote dans l'entonnoir à décantation de sorte que la concentration en acide sulfurique de la solution finale soit de 2 M lors de la dilution de la solution à 50 mL avec l'extraction du vanadium.
4. Il faut que l'acide fluorhydrique soit ajouté juste avant l'extraction car il se volatilise après un séjour prolongé à la température ambiante (1).
5. Le sulfate de calcium insoluble, présent éventuellement à ce stade, ne crée pas d'interférence dans l'extraction du vanadium.
6. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de titane, la solution peut être trouble en raison de la présence de composés insolubles formés par hydrolyse.
7. La solution de prise peut servir à doser l'aluminium par la méthode spectrophotométrique au pyrocatéchol (p.100) après avoir éliminé le fer d'une partie aliquote appropriée de la solution par électrolyse avec une cathode de mercure comme décrit dans la méthode ci-dessus. Elle peut aussi servir à doser le manganèse par la méthode spectrophotométrique au permanganate (p.146) après évaporation à sec d'une partie aliquote appropriée de la solution afin d'éliminer l'acide sulfurique. Ajouter alors 2 mL d'acide nitrique concentré et 5 mL d'acide perchlorique afin d'oxyder les composants de la prise (chrome et vanadium, par exemple). Ajouter environ 20 mL d'eau pour dissoudre les sels, puis ajouter les volumes recommandés d'acide nitrique concentré et d'acide phosphorique à 50 % et procéder à l'oxydation et au dosage du manganèse comme décrit.

CALCULS

$\% V_2O_5 = 1{,}785 \times \% V$

$\% V_2O_3 = 1{,}471 \times \% V$

AUTRES APPLICATIONS

En modifiant les techniques de décomposition et de préparation de la prise (par ex. une séparation par électrolyse sur cathode de mercure, si nécessaire) avant l'extraction, on peut employer cette méthode pour doser le vanadium dans l'acier, la fonte, les alliages non ferreux, les arséniures de cobalt et de nickel, le niobium, le tantale, le molybdène, le tungstène, le titane et le zirconium. Elle devrait s'appliquer aux roches et minéraux silicatés réfractaires et aux minerais de molybdène et de tungstène après décomposition de la prise par fusion avec du carbonate de sodium suivie de l'élimination de la silice par volatilisation à partir d'un milieu d'acide sulfurique-acide fluorhydrique et de la dissolution du trioxyde de tungstène hydraté, s'il est présent, avec une solution d'hydroxyde de potassium (1).

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Determination of vanadium in refractory metals, steel, cast iron, alloys and silicates by extraction of an NBPHA complex from a sulphuric-hydrofluoric acid medium": Talanta 17:583-591; 1970.

2. Priyadarshini, U. et Tandon, S.G. "Spectrophotometric determination of vanadium (V) with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine"; Anal Chem 35:435-438; 1961.

3. Hillebrand, W.F. Lundell, G.E.F., Bright H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 458-459: 1953.

DOSAGE DU VANADIUM DANS LES MINERAIS D'URANIUM ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE À L'ACIDE PHOSPHOTUNGSTOVANADIQUE APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION SOUS FORME DE CUPFERRATE

PRINCIPE

Cette méthode (1,2) qui dérive de celle qui a été mise au point par Wright et Mellon (3) repose sur la séparation du vanadium d'avec l'uranium par extraction de son complexe de cupferron et à la formation du complexe jaune d'nétéropolyacide mixte phosphotungstovanadique dans un milieu d'acide nitrique 0,3 M acide phosphorique 0,15 M-tungstate de sodium 0,025 M. Le vanadium est dosé par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance du complexe à 410 nm. L'absorptivité molaire du complexe à cette longueur d'onde est $1,74 \times 10^2$ $L.mol^{-1}.mm^{-1}$ (4).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides nitrique, chlorhydrique, fluorhydrique, perchlorique et sulfurique et la solution est évaporée à sec. Les sels sont dissous dans de l'acide sulfurique dilué et le vanadium est séparé de l'uranium et du chrome par extraction au chloroforme de son complexe de cupferron. L'extrait est traité aux acides nitrique et perchlorique et la solution est évaporée à sec. Les sels sont dissous dans de l'eau, et le fer, le titane et le zirconium sont séparés du vanadium par précipitation sous forme d'oxydes hydratés avec de l'hydroxyde de sodium. On dose le vanadium du filtrat résultant.

INTERFÉRENCES

Le potassium et en particulier les ions d'ammonium s'ils sont présents en grande quantité interfèrent dans la formation de l'acide phosphotungstovanadique car ils forment des phosphotungstates insolubles. Le titane, le zirconium, le bismuth, l'antimoine et l'étain interfèrent car ils forment des composés basiques insolubles ou des phosphates insolubles, et le molybdène (VI) interfère car il forme un composé jaune semblable de l'hétéropolyphosphomolybdate. Les ions ammonium doivent être presque totalement absents pendant la formation du complexe. Le chrome (III), le chrome (VI), le cuivre (II), le cobalt et le nickel interfèrent en raison du fait qu'ils colorent la solution. Le fer (III) produit une couleur brune pendant la formation du complexe, mais cette teinte disparaît lorsque la solution est portée à ébullition. Jusqu'à environ 100 mg de fer (III) n'interfère pas (3,5).

L'interférence due au chrome (III), au chrome (VI), au cobalt, au nickel, au cuivre (II) et à l'antimoine (V) est éliminée si l'on sépare le vanadium de ces éléments ainsi que de l'uranium (VI) et de divers autres éléments (aluminium, manganèse, zinc, et thorium) par extraction au chloroforme de son complexe de cupferron à partir d'un milieu d'acide sulfurique dilué (1,2,6). Le fer (III) et les autres éléments co-extraits (titane, zirconium, niobium et tantale) sont ensuite séparés du vanadium en les précipitant sous forme d'oxydes hydratés par l'hydroxyde de sodium (1,2,7). Le bismuth, l'étain (IV) et le molybdène (VI) ne sont pas séparés du vanadium par le processus ci-dessus et ils interfèrent s'ils sont présents en grande quantité. Il peut y avoir jusqu'à 0,5 mg environ de molybdène pendant la formation du complexe sans que cela n'entraîne d'erreur notable dans le dosage du vanadium (3,5).

Il peut y avoir jusqu'à 3 g de chlorure de sodium, 5 g de nitrate de sodium, 0,5 g de magnésium, calcium, strontium, baryum, zinc, cadmium, mercure (II), aluminium, plomb, arsenic (V), acétate et bromure, 0,01 g de thorium et 0,1 g de tartrate, citrate, oxalate et argent pendant la formation du complexe sans que cela n'entraîne d'erreur notable dans le dosage du vanadium (3,5).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons contenant de 0,001 à 5 % à environ de vanadium.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE VANDIUM à 0,1 mg/mL. Dissoudre 0,1785 g de pentoxyde de vanadium pur (Remarque 1) en le chauffant à feu doux avec 10 mL de solution

d'hydroxyde de sodium à 10 %. Ajouter environ 100 mL d'eau puis neutraliser la solution approximativement avec de l'acide sulfurique à 50 % et ajouter 10 mL en excès. Refroidir la solution résultante à la température ambiante et la diluer à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION DE TUNGSTATE DE SODIUM à 16,5 % *m/V*. Dissoudre 16,5 g de tungstate dihydraté de sodium [$Na_2WO_4.2H_2O$] dans de l'eau et diluer la solution à 100 mL.

SOLUTION DE CUPFERRON à 9 % *m/V*. Préparer la solution fraîche selon les besoins et la filtrer si nécessaire.

SOLUTION DE CHLORURE FERRIQUE à 10 % *m/V*. Dissoudre 10 g de réactif anhydre dans de l'eau, ajouter 4 ou 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'INDICATEUR ROUGE MÉTHYLE à 0,1 % *m/V* dans de l'alcool éthylique. Conserver la solution dans un flacon compte-gouttes.

SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM à 3 % *m/V*.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 10 %, 5 % et 1 % *m/V*.

ACIDE PHOSPHORIQUE à 50 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

CHLOROFORME. Qualité Reagent A.C.S.

COURBES D'ÉTALONNAGE

Dans huit béchers de 150 mL, ajouter à l'aide d'une burette respectivement 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20 et 25 mL de la solution étalon de vanadium à 0,1 mg/mL et diluer chaque solution à environ 50 mL avec de l'eau. Verser 50 mL d'eau dans un neuvième bécher ce qui constitue le blanc de réactif. Couvrir les béchers et ajouter des portions de 2 mL d'acide nitrique concentré et d'acide phosphorique à 50 %. Faire bouillir les solutions pendant environ 2 min, puis ajouter 5 mL de solution de tungstate de sodium à 16,5 % et faire bouillir les solutions pendant 2 ou 3 min supplémentaires (Remarque 2). Laisser refroidir les solutions résultantes à la température ambiante, les transvaser dans des flacons volumétriques de 100 mL et les diluer au volume avec de l'eau. Mesurer l'absorbance de chacune des quatre solutions à plus faible teneur en vanadium (Remarque 3) à 410 nm en prenant comme référence la solution de blanc et en utilisant des cuves de 40 mm. Mesurer de la même façon l'absorbance de chacune des sept solution à plus forte teneur en vanadium, à l'aide de cuves de 10 mm. Tracer la courbe de la teneur en vanadium en milligrammes par rapport à l'absorbance pour chaque série de mesures.

MODES OPÉRATOIRES

Dans cette méthode, on utilise un blanc de réactif parallèlement aux échantillons.

Selon la teneur prévue en vanadium, placer 1-5 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher en Téflon de 400 mL et ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré ainsi que 30 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher, faire bouillir la solution à feu doux jusqu'à ce que toute la matière organique présente ait été détruite, puis enlever le couvercle, ajouter 10 mL d'acide fluorhydrique concentré et faire évaporer avec précaution la solution à sec ou presqu'à sec. Ajouter des portions de 10 mL d'eau, d'acide sulfurique à 50 % et d'acide perchlorique concentré ainsi que 1 mL d'acide fluorhydrique concentré au résidu et faire évaporer la solution jusqu'aux fumées denses d'acide perchlorique et d'anhydrique sulfurique. Laisser refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau et faire à nouveau évaporer la solution à sec ou presqu'à sec. Ajouter des portions de 30 mL d'eau et d'acide sulfurique à 50 %, puis couvrir le bécher et faire bouillir la solution pendant 10-15 min pour dissoudre les sels solubles. Filtrer (papier Whatman n° 30) la solution dans un bécher de 250 mL et laver le bécher, le papier et le résidu bien avec de l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu. Si nécessaire, faire évaporer le filtrat à environ 75 mL.

Ajouter goutte à goutte de la solution de permanganate de potassium (Remarque 4) à la solution résultante jusqu'à ce qu'elle devienne légèrement rose, puis la laisser refroidir à 5-10°C dans un bain de glace. Transvaser la solution dans un entonnoir à décantation de 250 mL et la diluer à environ 100 mL avec de l'eau. Ajouter suffisamment de solution froide du cupferron à 9 % (Remarque 5) pour précipiter le vanadium, le fer, le titane et le zirconium, mélanger la solution bien, puis ajouter 50 mL de chloroforme, boucher l'ampoule et l'agiter pendant 1 min. Laisser les couches se séparer, puis soutirer l'extrait au chloroforme dans un bécher de 250 mL. Extraire une nouvelle fois la solution de la même façon en utilisant 50 mL de chloroforme, puis l'extraire deux ou trois fois à l'aide de portions de 25 mL de chloroforme jusqu'à ce que la couche organique devienne incolore. Combiner ces extraits avec le premier extrait, ajouter 20 mL d'eau et 10 mL d'acide nitrique concentré et chauffer le mélange au bain-marie pour enlever le chloroforme. Ajouter 5 mL d'acide perchlorique concentré, couvrir le bécher et faire évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Poursuivre cette opération pendant environ 15 min pour détruire la matière organique, puis enlever le couvercle et faire évaporer la solution presqu'à sec (Remarque 6). Ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels.

À l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de la solution résultante à $4 < 1$ avec la solution d'hydroxyde de sodium à 5 %, puis ajouter 3 mL de solution de chlorure de fer à 10 % (Remarque 7) et 25 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 10 %. Couvrir le bécher, faire bouillir la solution pendant au moins 20 min, puis traiter le précipité par digestion à environ 80°C pendant 30 min. Filtrer (papier Whatman n° 42) la solution dans un bécher de 400 mL et laver le bécher, le papier et le précipité bien avec de l'hydroxyde de sodium à 1 %. Jeter le papier et le précipité. Ajouter quelques gouttes de solution d'indicateur rouge de méthyle à 0,1 % au filtrat et le neutraliser approximativement avec de l'acide nitrique concentré.

Si l'échantillon contient 2,5 mg ou moins de vanadium faire évaporer les solutions échantillons et de blanc à environ 50 mL, puis ajouter des portions de 2 mL d'acide nitrique concentré et d'acide phosphorique à 50 % aux solutions chaudes. Couvrir les béchers, faire bouillir les solutions pendant environ 2 min (Remarque 8), puis procéder à la formation du complexe jaune d'acide phosphovanadotungstique et à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus, en utilisant des cuves de 10 ou de 40 mm selon les besoins. Déterminer la teneur en vanadium de la solution échantillon en se rapportant à la courbe d'étalonnage appropriée.

Si l'échantillon contient plus de 2,5 mg de vanadium, transvaser les solutions d'échantillons et de blanc dans des flacons volumétriques de 200 mL et les diluer au volume avec de l'eau. Transvaser une partie aliquote identique convenable (jusqu'à 50 mL) de chaque solution dans des béchers de 150 mL, ajouter des portions de 2 mL d'acide nitrique concentré et d'acide phosphorique à 50 % (Remarque 9) et procéder à la formation du complexe et au dosage du vanadium de la partie aliquote comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. Si la pureté du pentoxyde de vanadium est douteuse, la teneur en vanadium du réactif peut être déterminée comme décrit à la Remarque 1 (p.255) de la méthode spectrophotométrique au N-benzoyl-N-phénylhydroxylamine pour le vanadium, on peut utiliser du métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3). Cependant, il faut vérifier sa pureté comme décrite ci-dessus.
2. Si l'on fait bouillir la solution, on accélère la formation du complexe jaune d'acide phosphotungstovanidique. Un complexe brun se forme à la température ambiante. Ce complexe se transforme lentement en complexe jaune au repos. L'ébullition élimine aussi l'interférence due au fer (III) (3).
3. Le complexe formé dans ces conditions est stable pendant environ 24 h, puis l'absorbance de la solution diminue lentement (3).
4. La solution de permanganate de potassium est ajoutée de façon à s'assurer que tout l'uranium présent se trouve à l'état hexavalent.

L'uranium (IV) est partiellement extrait sous forme de cupferrate à partir d'un milieu acide (6).

5. Il suffit généralement d'environ 2-2,5 mL de solution de cupferron à 9 % pour complexer 10 mg d'ions métalliques. Pour vérifier si la précipitation est achevée, extraire la solution de cupferron. Si la précipitation est complète, on obtient un précipité blanc transitoire résultant de la présence du cupferron en excès.
6. Si il reste de la matière organique jaune ou brun foncé, ajouter des portions de 5 ou 10 mL d'acides nitrique et perchlorique concentrés, couvrir le bécher et chauffer la solution jusqu'à ce que cesse l'émission d'oxydes d'azote. Faire évaporer la solution à sec une nouvelle fois, puis procéder comme décrit.
7. On ajoute la solution de chlorure de fer pour s'assurer qu'il y a suffisamment de fer (III) pendant la séparation avec l'hydroxyde de sodium et donc la co-précipitation complète de petites quantités de titane par l'oxyde ferrique hydraté. La teneur en fer de la solution doit être d'au moins 10 fois celle du titane (7). L'addition de solution de fer (III) n'est pas nécessaire si l'échantillon contient suffisamment de fer. Cependant, le volume recommandé de solution de chlorure de fer devrait être ajouté à la solution de blanc de réactif.
8. Si la solution est colorée à cette étape, la couleur est généralement due à l'uranium et au fer qui n'ont pas été complètement séparés du vanadium par le processus décrit. Il faudrait répéter l'analyse si possible. Cependant, on peut l'éviter si nécessaire (selon la teneur en vanadium) de la façon suivante (1):

   Faire refroidir les solutions de blanc et d'échantillon à la température ambiante, les transvaser dans des flacons volumétriques de 100 mL et ajouter des portions de 3 mL d'acides nitrique concentré et phosphorique à 50 %. Diluer chaque solution au volume avec de l'eau et les mélanger bien. Transvaser deux parties aliquotes de 40 mL de chaque solution dans des béchers de 150 mL, puis, sans ajouter de solution de tungstate de sodium dans une partie aliquote de chaque solution, procéder à la formation du complexe comme décrit. Mesurer l'absorbance des solutions de blanc et d'échantillon, en utilisant des cuves de 10 ou 40 mm selon les besoins, par rapport à la solution correspondante à laquelle on n'a pas ajouté de solution de tungstate de sodium. Corriger la valeur de l'absorbance obtenue pour la solution d'échantillon en soustrayant celle que l'on a pour la solution de blanc de réactif et déterminer la teneur en vanadium de la partie aliquote en se référant à la courbe d'étalonnage appropriée.
9. Si la solution est colorée (Remarque 8), procéder à la formation du complexe et à la mesure de l'absorbance comme décrit à la Remarque 8 en utilisant une autre partie aliquote identique des solutions échantillons et de blanc à des fins de référence.

CALCULS

$\% V_2O_5 = 1,785 \times \% V$

$\% V_2O_3 = 1,471 \times \% V$

AUTRES APPLICATIONS

En modifiant les étapes de décomposition et de préparation de l'échantillon (p. ex. une séparation sur cathode de mercure selon le cas), avant la formation du complexe, on peut utiliser cette méthode pour doser le vanadium dans l'acier (4) et dans les roches et minéraux silicatés (8).

RÉFÉRENCES

1. Ingles, J.C. "Manual of analytical methods for the uranium concentrating plant" (Part III); Mines Branch Monograph 866: Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; Method V-2; 1958.

2. Hunt, G.A., Guest, R.J., Ingles, J.C., Hitchen, A. et Barkley, D.J. "A manual of analytical methods used by the Canadian

mining industry" (Part 2); Extraction Metallurgy Division Report EMI 74-14; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 288-293; 1974.

3. Wright, E.R. et Mellon, M.G. "The phosphotungstate method for vanadium: spectrophotometric study"; Ing Eng Chem Anal Ed; 9:251-254; 937.

4. Copper, M.D. et Winter, P.K. "Vanadium as pnosphotungstovanadate: a spectrophotometric method"; Anal Chem 21:605-609; 1949.

5. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York, Interscience; 926-928; 1959.

6. Stary, J. "The solvant extraction of metal chelates"; New York, MacMillan; 115-121; 1964.

7. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 81-83; 1938.

8. Sandell, E.B. "Determination of chromium, vanadium and molybdenum in silicate rocks"; Ind Eng Chem Anal Ed 8:336-341; 1936.

PARTIE III

MÉTHODES FLUORIMÉTRIQUES

DOSAGE DE L'URANIUM DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT

PRINCIPE

Après séparation des éléments de la matrice, si nécessaire, par extraction sous forme de nitrate, l'uranium est dosé par mesure de la fluorescence jaune verdâtre produite lorsque l'on éclaire à la lumière ultraviolette une pastille fondue de fluorure de sodium-fluorure de lithium (1,2).

GÉNÉRALITÉS

Les échantillons qui ne contiennent pas de niobium, de tantale ou de titane sont décomposés par les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et sulfurique. La solution est évaporée à sec et les sels sont dissous dans de l'acide nitrique dilué. À moins que l'échantillon ne contienne de grandes quantités de fer, de cuivre ou de nickel, le manganèse et le thorium sont ensuite séparés de l'uranium par précipitation sous forme respective de dioxyde et de fluorure. On dose l'uranium du filtrat résultant.

Si les éléments ci-dessus sont présents en grandes quantités, l'uranium est séparé de ces éléments, du manganèse et de la presque totalité du thorium par extraction à l'acétate d'éthyle du nitrate d'uranium à partir d'un milieu d'acide nitrique 0,8 M. L'extrait est évaporé à sec et les sels sont dissous dans de l'acide nitrique dilué. On dose l'uranium de la solution résultante.

Les échantillons qui contiennent du niobium, du tantale et du titane sont décomposés par fusion avec du pyrosulfate de potassium et le produit de fusion est dissous dans de l'eau. Le niobium, le tantale et le titane sont séparés de l'uranium par précipitation hydrolytique de leurs oxydes hydratés et si nécessaire, le fer, le cuivre, le nickel, le manganèse et le thorium sont séparés comme décrit ci-dessus.

INTERFÉRENCES

De grandes quantités de fer, de manganèse, de cuivre et de nickel suppriment ou suppriment l'intensité fluorescente de l'uranium (1,2). Selon la quantité présente, le chrome, le cobalt, l'argent, l'or, le platine, le plomb, le zinc, l'étain, le thorium, le tungstène et les éléments de terres rares peuvent interférer de la même façon (3). L'importance de la diminution qui se produit est fonction du rapport entre la quantité d'éléments qui provoquent cette diminution et la quantité de flux utilisée pour la fusion plutôt qu'à la quantité d'uranium. Cependant, la solution contenant de l'uranium peut généralement être diluée suffisamment pour que les éléments provoquant la diminution n'interfèrent pas. L'erreur qui se produit lorsque la quantité d'uranium dans l'échantillon est de l'ordre de 50-200 ng est minime, de même lorsque la pastille étalon utilisée à des fins de comparaison contient environ 100 ng. Au-dessus de cette teneur, l'uranium peut déclencher une certaine "auto-suppression", tandis que en-dessous de cette valeur, le signal du galvanomètre devient si faible que l'erreur instrumentale peut prendre de l'importance. L'erreur due à la suppression est toujours possible et on peut la détecter en utilisant deux parties aliquotes différentes de la solution échantillon (l'une étant d'un volume double de l'autre, par exemple 0,05 et 0,1 mL). Étant donné que l'on utilise la même quantité de flux dans les deux cas, le rapport agent de suppression/flux sera plus élevé dans l'essai avec la partie aliquote la plus grande. En conséquence, si cette suppression se produit, on obtiendra une lecture inférieure (en rapport à la teneur en uranium) pour l'essai dans lequel on utilise la plus grande partie aliquote (1,2).

On peut éviter l'interférence due à la présence d'une grande quantité de thorium en le séparant sous forme de fluorure à partir d'un milieu d'acide nitrique avant l'étape de fusion. De même, on peut éviter l'interférence due à une grande quantité de manganèse en le séparant sous forme de dioxyde insoluble après oxydation du manganèse (II) en manganèse (IV) par le chlorate de sodium ou de potassium dans un milieu d'acide nitrique (1,2).

En général, l'interférence due à la diminution de fluorescence peut être éliminée en séparant l'uranium de l'élément ou des éléments provoquant cette suppression (y compris le thorium et le manganèse) en extrayant le nitrate d'uranyle dans de l'acétate d'éthyle à partir d'un milieu d'acide nitrique dilué contenant du nitrate d'aluminium comme agent de salaison (1,2,4). Ce processus diminue la solubilité de l'uranium dans la phase aqueuse et complexe l'arsenate, le phosphate, le fluorure et le sulfate qui empêchent l'extraction complète de l'uranium (1,2). Le thorium, le zirconium et éventuellement l'or (III), le bismuth et le thallium (III) sont partiellement co-extraits dans ces conditions (1,2,5) mais il n'y en a généralement pas assez pour causer une erreur marquante dans le dosage de l'uranium. La co-extraction du cérium (IV), qui interfère en raison de sa fluorescence à environ 1 % de la fluorescence d'une quantité correspondante d'uranium, peut être évitée en réduisant cet élément à l'état trivalent par le peroxyde d'hydrogène avant l'étape d'extraction (1,2).

Le calcium, le magnésium, le vanadium, le béryllium, le molybdène, le niobium et l'antimoine interfèrent en renforçant la fluorescence de l'uranium. La silice, le titane et l'aluminium entraînent des résultats faibles car ils déplacent la fluorescence vers des longueurs d'onde inférieures. Ceci entraîne une réduction de la fluorescence mesurée par la combinaison du phototube standard et du filtre. L'interférence due au niobium, au tantale et au titane qui forment des composés insolubles par hydrolyse dans des milieux d'acide nitrique dilué peut être évitée en éliminant ces composés par filtration. On peut éliminer la silice, présente en grande quantité, en la volatilisant sous forme de tétrafluorure pendant l'étape de décomposition de l'échantillon. On peut aussi éviter l'interférence due aux éléments restants mentionnés ci-dessus en séparant l'uranium par extraction à l'acétate d'éthyle (1,2).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant de 0,001 à 1,2 % environ d'uranium.

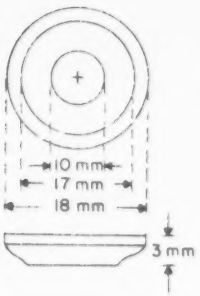

Fig. 1 - Capsule en platine utilisée pour la fusion

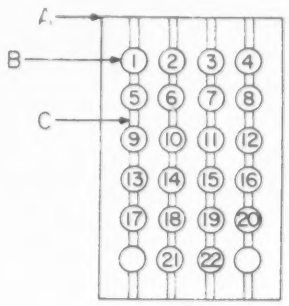

Fig. 2 - Plateau pour les capsules en platine

A - Aluminium métallique - 140 x 90 x 4 mm
B - Trous - 16 mm de diamètre
C - Rainures - 6 mm de largeur x 1,5 mm de profondeur

APPAREILLAGE

CAPSULES EN PLATINE. Voir la figure 1. Ces capsules qui sont utilisées en ensembles de 23 ou 24 sont fabriquées sous presse à partir de disques d'alliage formé de 90 % de platine et 10 % de rhodium, ayant 19 mm de diamètre et 0,38 mm d'épaisseur (Remarque 1).

PLATEAUX POUR LES CAPSULES EN PLATINE. Voir la figure 2. Il convient de les numéroter de façon successive et de numéroter aussi les rangées de trous comme indiqué sur le dessin.

ÉTUVE À INFRAROUGE. On peut facilement la construire en utilisant une boîte fermé en "transite" contenant 4 lampes à infrarouge de 100 watts et un système de contrôle "powerstat" de 2 KVA (kilovolts-ampères).

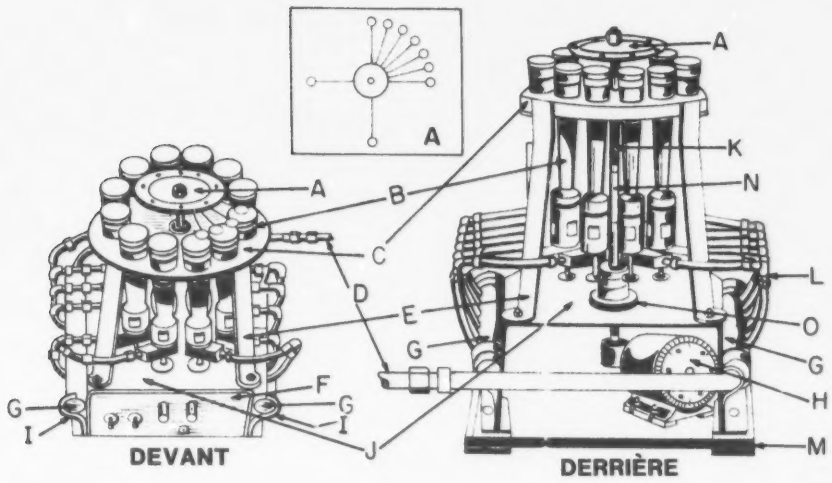

Fig. 3 - Brûleur rotatif utilisé pour la fusion

A - Plaque tournante munie de 24 fils en forme d'anneaux servant à tenir les capsules (voir Fig. 4)
B - Brûleurs de type Meker
C - Disque métallique circulaire
D - Tube d'entrée du gaz
E - Supports du disque circulaire
F - Panneau de commande avec horloge, moteur et interrupteurs
G - Collecteurs de gaz
H - Moteur
I - Pince
J - Base en métal pour le brûleur
K - Axe d'entraînement pour la plaque tournante
L - Raccord en laiton
M - Base du moteur
N - Tube en caoutchouc
O - Roulement du plateau tournant

MICROPIPETTES. De type automatique de 0,1 mL avec bouts jetables.

BRÛLEUR ROTATIF UTILISÉ POUR LA FUSION. Voir la figure 3. Ce brûleur a été fabriqué dans les ateliers de la section des services techniques de CANMET (6) (Remarque 2). Il est formé de 12 brûleurs (B) de type Meker (Remarque 3) fixés dans des trous percés dans un disque métallique circulaire C (voir fig. 5), qui s'appuie sur quatre pattes E fixées à une base métallique J. Au-dessus des brûleurs se trouve un plateau tournant à moteur A (voir fig. 4) qui tourne à la vitesse de 9,6 tours/min et qui est muni de 24 fils en forme d'anneaux servant à tenir les capsules en platine utilisées pour la fusion. L'arrivée de gaz propane est contrôlée par une valve à solénoïde. Une horloge électrique externe commande le solénoïde et le moteur de sorte que l'on peut contrôler avec préciser la durée de fusion. Le gaz est allumé par une étincelle venant d'un enroulement Tesla (voir fig. 6) commandé par un bouton-pressoir placé sur la base F du système. Le moteur peut être commandé indépendamment de la valve à solénoïde pour le gaz ce qui facilite la mise en place des capsules en platine sur les anneaux de la plaque tournante. La liste des pièces obtenues des fournisseurs ainsi qu'une description générale de la méthode utilisée pour fabriquer le brûleur et la plaque tournante sont indiquées ci-dessous. Pour plus de détails, consulter les références 2 et 6.

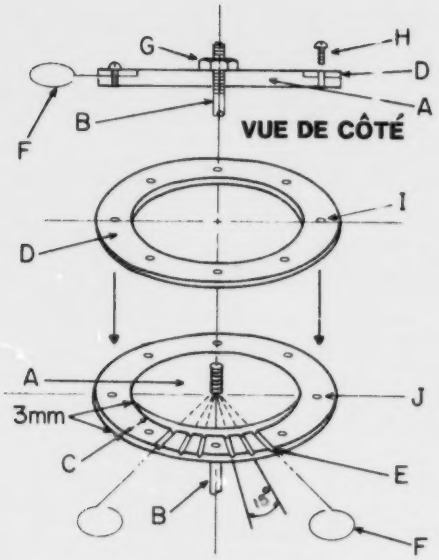

Fig. 4 - Plan détaillé de la plaque tournante pour le brûleur rotatif

A - Disque en acier inoxydable - 90 mm de diamètre x 6 mm d'épaisseur
B - Axe d'entraînement - 9 mm de diamètre
C - Secteur circulaire
D - Secteur en acier inoxydable - 3 mm d'épaisseur x 12,5 mm de largeur
E - Rainures en V
F - Fil supportant les anneaux sur lesquels sont placées les capsules
G - Écrou indesserrable
H - Vis mécanique - 12,5 mm de long
I - Trou non taraudé
J - Trou taraudé pour vis mécanique H

a) Pièces obtenues des fournisseurs

Un moteur - 115 V, 0,6 A, puissance 1/70 ch, rapport 180/1, 9,6 t/min
Un relais
Un enroulement à haute fréquence
Douze brûleurs à propane Meker
Une valve à solénoide pour le gaz - 115 V, 20 W, tube de 12,5 mm
Une horloge
Deux interrupteurs à bascule
Un interrupteur à bouton-poussoir
Un voyant lumineux

Toutes les autres pièces ont été fabriquées dans les ateliers de CANMET.

b) Construction

Plaque tournante - Elle a été découpée (fig. 4) dans un disque d'acier inoxydable A au centre duquel on a percé et taraudé un trou dans lequel on visse l'axe d'entraînement B d'un diamètre de 9 mm (Remarque 4). Un secteur circulaire C, de 12,5 mm de large et 3 mm d'épaisseur, a été découpé dans le bord extérieur d'une face du disque et remplacé par un secteur en acier inoxydable de 3 mm d'épaisseur D. Vingt-quatre rainures en V(E) dont la profondeur est égale au diamètre du fil de calibre de 20 ont été découpées radialement à 15° d'intervalle dans la partie évidée du disque pour y placer les anneaux F sur lesquels sont posées

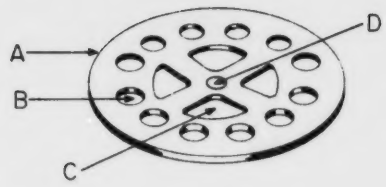

Fig. 5 - Plan détaillé d'un disque de support du brûleur rotatif

A - Plaque en acier - 200 mm de diamètre x 3 mm d'épaisseur

B - Trous pour brûleur - 32 mm de diamètre

C - Évidements - bords extérieur à 52 mm du bord extérieur du disque

D - Roulement - 9 mm - pour l'axe d'entraînement de la plaque tournante

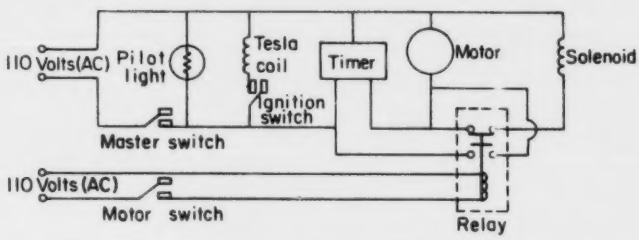

Fig. 6 - Schéma du circuit du brûleur rotatif

les capsules en platine. Ces anneaux sont tenus en place en fixant la partie D à la partie A à l'aide de 8 petites vis.

Anneaux de support - Ils sont faits avec du fil résistant à la chaleur de jauge 17 ou 18 (par exemple du Kanthol, du Topnet ou du Chromel A ou AA) mis en forme de cercles d'environ 14 mm de diamètre. Les cercles se trouvent centrées au-dessus des brûleurs (Remarque 5).

Disque de support des brûleurs - Ce disque et les pattes correspondantes (fig. 3, C et E) ont été fabriqués (fig. 5) à partir d'une plaque en acier doux de 3 mm d'épaisseur. Douze trous B destinés aux brûleurs ont été forés à des intervalles de 30°, leurs centres se trouvant à 25 mm du bord extérieur du disque. On a procédé à 4 évidements C et un roulement D a été fixé au centre du disque pour y recevoir l'axe d'entraînement de la plaque tournante. Les quatre pattes de soutien (d'une largeur de 25 mm) ont été soudées au disque-support et vissées aux coins de la base du brûleur (fig. 3, J). L'angle et la longueur des pattes ont été choisis de façon à ce que la distance entre le dessus de la base et le bas du disque support soit de 200 mm. Après avoir enlevé les dessus, les brûleurs ont été fixés dans les trous du disque-support en les introduisant par en-dessous.

Collecteurs de gaz - Ils ont été fixés aux côtés opposés de la base du système rotatif des brûleurs (fig. 3). Chacun d'entre eux alimente six brûleurs. Ils sont formés d'un tube en cuivre de 32 mm de diamètre extérieur, de 200 mg de long et fermés à une extrémité. Ces tubes de 6 mm de diamètre intérieur ont été brasés dans ces trous forés à des intervalles convenables le long de chaque collecteur. Chaque collecteur a été relié aux brûleurs appropriés par des manchons en laiton et des tubes de cuivre de 6 mm. L'extrémité

ouverte de chaque collecteur a été réduite à un diamètre extérieur de 19 mm à l'aide d'un manchon de réduction, puis ces extrémités ont été reliées en utilisant un coude de 90° et un tube en T (fig. 3, vue arrière). L'extrémité ouverte du tube en T (fig. 3, D) a été fixée à l'arrivée de gaz à l'aide d'un tube flexible, d'une valve manuelle et d'une valve à solénoïde.

La base du brûleur - Cette base a été fabriquée à partir d'une feuille d'acier doux (3 x 450 x 225 mm) qui a été formé de façon à constituer un support de 100 mm de haut. Un trou a été foré au centre de la partie supérieure pour recevoir un roulement de l'axe d'entraînement de la plaque tournante (fig. 3, O).

Moteur et axe d'entraînement de la plaque tournante - Le moteur a été monté diagonalement sur une plaque d'aluminium de 12,5 mm d'épaisseur (fig. 3, M) qui a été isolée de la base du moteur par une bande de caoutchouc à 9 mm d'épaisseur destinée à amortir les vibrations et qui a été placée de façon à ce que l'axe d'entraînement du moteur rentre verticalement dans le trou percé dans le centre de la base J du brûleur. La plaque a aussi été montée sur des morceaux de caoutchouc chargés d'amortir les vibrations. L'axe d'entraînement de la plaque tournante est fileté à l'extrémité correspondant à la plaque tournante et il est accouplé à l'axe du moteur par un manchon en acier inoxydable lui-même fixé à l'aide de vis. Pour minimiser les vibrations de la plaque tournante, l'axe a été coupé entre la base du brûleur et le disque-support du brûleur et les deux extrémités ont été reliées à l'aide d'un tube en caoutchouc rigide (fig. 3, N).

Panneau de commande - Ce panneau (fig. 3, F) se trouve à l'avant de l'appareil et on y trouve l'horloge, l'interrupteur principal et celui de commande du moteur, l'interrupteur de l'étincelle à haute tension, le voyant lumineux et le fusible. À l'arrière du panneau se trouve un relais qui permet l'utilisation indépendante du moteur ainsi qu'une bande à connection. La source d'énergie à haute tension (enroulement Tesla non indiqué sur la fig. 3) servant à allumer le mélange air-gaz est fixé à l'arrière de l'appareil et ne fonctionne que lorsque la commande de l'horloge est en position de marche. La figure 6 présente le schéma du circuit du brûleur rotatif.

Hotte - Il s'agit d'une hotte commerciale classique de 1,2 m doublée de brique réfractaire et qui abrite le brûleur rotatif. Pour protéger le ventilateur aspirant, la partie supérieure de la hotte doit être munie d'un déflecteur de flammes formé de deux feuilles de tamisage formées de fils de 6 mm. La hotte doit avoir une vitesse d'écoulement de 45-70 m/min avec une ouverture de 300 mm. Pendant le fonctionnement du brûleur rotatif, ce châssis peut être enlevé et remplacé par un panneau coulissant formé d'une plaque d'amiante de 6 mm comportant une fenêtre en mica de 200 mm^2, qui protège l'opérateur lorsqu'il observe la flamme et le processus de fusion.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'URANIUM à 0,2 mg/mL. Dissoudre 0,1179 g d'oxyde urano-uranique pur (U_3O_8) dans 25 mL d'acide nitrique concentré et diluer la solution résultante à 500 mL avec de l'eau. Préparer une solution à 1 µg/mL ou 1 000 ng/mL en diluant 5 mL de cette solution mère et 50 mL d'acide nitrique concentré à 1 L avec de l'eau. Préparer la solution diluée fraîche selon les besoins.

COMPRIMÉS DE FLUORURE DE SODIUM-FLUORURE DE LITHIUM (0,6 g) à respectivement 98 % et 2 % m/m (Remarque 6).

PEROXYDE D'HYDROGÈNE à 3 % *m/v*. Diluer 10 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % à 100 mL avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *v/v*.

ACIDE NITRIQUE à 5 % *v/v*.

ACÉTATE D'ÉTHYLE. Qualité Reagent A.C.S.

MODES OPÉRATOIRES

A - En l'absence de niobium, de tantale et titane

a) En l'absence de grandes quantités de fer, de cuivre ou de nickel

Selon la teneur en uranium prévue (voir tableau 1), placer 1-5 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 7) dans un bécher de 250 mL (Remarque 8) et l'humidifier à l'aide de 2 ou 3 mL d'eau. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et chauffer le mélange à feu doux pendant environ 10 min, puis ajouter des portions de 10 mL d'acide nitrique concentré et d'acide sulfurique à 50 % et chauffer jusqu'à ce que cesse l'émission d'oxydes d'azote. Enlever le couvercle, ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et faire évaporer la solution à sec. Chauffer le bécher sur une flamme de gaz jusqu'à la fin de l'émission des fumées d'anhydride sulfurique, puis faire refroidir le bécher, ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré et rincer les parois du bécher avec 50 mL d'eau. Couvrir le bécher et faire bouillir la solution à feu doux pendant environ 10 min pour dissoudre les sels solubles (Remarque 9).

En l'absence de thorium et d'une grande quantité de manganèse, transvaser la solution résultante et toute la matière insoluble présente dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (voir tableau 1) et si nécessaire, ajouter suffisamment d'acide nitrique concentré pour que la solution finale contienne environ 5 % en volume. Diluer la solution au volume avec de l'eau et la mélanger soigneusement.

En présence d'une grande quantité de manganèse, ajouter 50 mL d'acide nitrique concentré, puis ajouter du chlorate de sodium ou de potassium en portions de 0,5 g et faire bouillir la solution vigoureusement après chaque addition pour précipiter le dioxyde de manganèse (Remarque 10). Filtrer (papier Whatman n° 40) la solution dans un bécher de 250 mL et laver le bécher, le papier et le précipité soigneusement avec de l'eau. Jeter le papier et le précipité. Faire évaporer le filtrat à sec, puis ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré et 50 mL d'eau et chauffer pour dissoudre les sels. En l'absence de thorium, transvaser la solution dans un flacon volumétrique de dimension appropriée et procéder comme décrit ci-dessus.

En présence de thorium, diluer la solution échantillon initiale, ou la solution obtenue après la séparation du manganèse et l'évaporation du filtrat à sec, à environ 150 mL avec de l'eau et ajouter 10 gouttes d'acide fluorhydrique concentré pour chaque gramme de thorium présent. Faire bouillir la solution pendant environ 5 min, puis, si nécessaire, la faire évaporer à environ 75 mL. Transvaser la solution et le précipité de fluorure de thorium dans un flacon volumétrique de dimension appropriée et procéder comme décrit ci-dessus.

Si l'échantillon contient 0,1 % ou plus d'uranium, transvaser une partie aliquote de 10 mL de la solution échantillon obtenue après l'étape opératoire appropriée décrite ci-dessus dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (voir le Tableau 1) et ajouter suffisamment d'acide nitrique concentré de façon à ce que la solution finale contienne 5 % en volume. Diluer la solution au volume avec de l'eau et la mélanger soigneusement. Filtrer (papier Whatman n° 3) ou centrifuger une portion de 10-20 mL de cette seconde solution, ou de la première solution s'il y a moins de 0,1 % d'uranium, dans une bouteille à grande ouverture de 30 mL munie d'un bouchon en verre. Jeter le papier. À l'aide d'une pince à extrémités en platine (Remarque 1), placer un ensemble de capsules en platine propres (Remarque 11) sur un plateau dans l'ordre indiqué à la figure 2. Placer le plateau dans l'étuve à infrarouge pendant quelques minutes, puis l'enlever et le laisser refroidir à la température ambiante (Remarque 12). Ajouter des portions de 0,1 mL de partie aliquote de la solution d'échantillon (Remarque 13) dans deux capsules. Si l'on a préparé neuf solutions d'échantillon, procéder de la même façon avec les huit solutions restantes. Ajouter une partie aliquote de 0,1 mL de la solution étalon diluée d'uranium à 1 000 ng/mL dans chacune des quatre capsules restantes. Les deux dernières capsules du plateau contiennent les blancs de réactif. Placer le plateau de capsules dans

Tableau 1 - Masse de l'échantillon et dilutions recommandées

Taux d'U présent %	Masse de l'échantillon, g	Volume, mL	Deuxième dilution	Facteur*
0,001 - 0,002	5	100	--	0,00002
0,002 - 0,005	2	100	--	0,00005
0,005 - 0,01	1	100	--	0,0001
0,01 - 0,03	1	250	--	0,00025
0,03 - 0,06	1	500	--	0,0005
0,06 - 0,1	1	1 000	--	0,001
0,1 - 0,3	1	500	10 mL à 50 mL	0,0025
0,3 - 0,6	1	500	10 mL à 100 mL	0,005
0,6 - 1,2	1	500	10 mL à 200 mL	0,1

*0,1 mL de solution échantillon

l'étuve à infrarouge et les laisser sécher lentement (Remarque 14) pour éviter toute perte de solution d'échantillon par éclaboussure. Enlever le plateau de l'étuve et, à l'aide de la pince à bouts en platine, placer un comprimé de fluorure de sodium-fluorure de lithium dans chaque capsule. Placer les capsules (Remarque 1) dans le sens des aiguilles d'une montre (Remarque 15) sur les anneaux de support de la plaque tournante A du brûleur rotatif (fig. 3) et régler la minuterie sur 5 min (Remarque 16). Mettre le moteur en marche, mettre en position de fonctionnement le commutateur principal (Remarque 17), puis en faire autant immédiatement pour le commutateur d'allumage du gaz. Lorsque la fusion est terminée, laisser la plaque tournante pivoter jusqu'à ce que les capsules soient refroidies, puis les enlever des anneaux de support et les placer sur le plateau dans l'ordre initial.

Mesurer la fluorescence (c'est-à-dire lire les valeurs indiquées au galvanomètre) (Remarque 18) de chaque pastille d'échantillon et des pastilles de blanc et des pastilles étalons d'uranium et calculer les valeurs moyennes respectives.

Corriger les valeurs moyennes obtenues pour les pastilles d'échantillons et les pastilles étalons d'uranium en soustrayant la valeur moyenne obtenue pour les pastilles de blanc et calculer la teneur en uranium de la partie aliquote.

b) En présence de grandes quantités de fer, de cuivre ou de nickel

Après la décomposition de l'échantillon et la dilution de la solution au volume convenable comme décrit ci-dessus (Remarque 19), transvaser une partie aliquote de 10 mL de la solution résultante dans un bécher de 50 mL, ajouter 3 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 3 % et chauffer la solution à feu doux pendant quelques minutes. En se servant d'acide nitrique à 5 % pour laver le bécher, transvaser la solution dans un entonnoir à décantation de 60 mL marquée à 25 mL. Diluer la solution au niveau avec de l'acide nitrique à 5 % (Remarque 20) et procéder à l'extraction à l'acétate d'éthyle de l'uranium comme décrit dans la méthode de spectrophotométrie à l'hydroxyde de sodium-peroxyde d'hydrogène pour l'uranium (p.295). Après avoir soutiré la couche aqueuse inférieure filtrer l'extrait (papier Whatman de séparation des phases traité au silicone IPS) (Remarque 21) dans un bécher sec de 250 mL. Laver trois fois l'entonnoir de décantation avec des portions de 5 mL d'acétate d'éthyle et filtrer les solutions de lavage, puis laver deux fois le papier avec des portions de 5 mL d'acétate d'éthyle. Jeter le papier et faire évaporer l'extrait résultant à sec dans un bain-marie chaud (Remarque 22).

En l'absence de thorium, ajouter suffisamment d'acide nitrique concentré au résidu pour

que la solution finale contienne environ 5 % en volume, puis transvaser la solution dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (10-200 mL) (Remarque 23). Diluer la solution au volume avec de l'eau et procéder à la fusion du fluorure et au dosage de l'uranium comme décrit ci-dessus.

En présence de thorium, ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré au résidu, diluer la solution à environ 150 mL avec de l'eau et ajouter 1 ou 2 gouttes d'acide fluorhydrique concentré. Faire bouillir la solution pendant environ 5 min, puis, filtrer (papier Whatman n° 52) dans un bécher de 250 mL et bien laver le papier et le précipité avec de l'eau. Jeter le papier et le précipité. Faire évaporer le filtrat à sec, puis procéder à l'addition d'acide nitrique, à la dilution de la solution résultante à un volume approprié et au dosage de l'uranium comme décrit ci-dessus.

B - En présence de niobium, de tantale ou de titane

Selon la teneur prévue en uranium (Tableau 1), placer 1-2 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en Vycor de 60 mL. Ajouter 15 g de pyrosulfate de potassium, bien mélanger puis faire fondre le mélange au-dessus d'une flamme libre pendant environ 30 min. Laisser le mélange refroidir, puis placer le creuset dans un bécher de 400 mL couvert contenant environ 200 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre le produit de fusion. Enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'eau et faire bouillir la solution résultante pendant environ 90 min pour précipiter l'oxyde hydraté de niobium, de tantale ou de titane. Filtrer (papier Whatman n° 42) la solution chaude dans un bécher de 400 mL et bien laver le bécher, le papier et le précipité avec de l'eau chaude (Remarque 24). Jeter le papier et le précipité. Si nécessaire, faire évaporer le filtrat (Remarque 25) à environ 75 mL, puis le faire refroidir à la température ambiante. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de dimension appropriée et ajouter suffisamment d'acide nitrique concentré pour que la solution finale en contienne 5 % en volume. Diluer la solution au volume avec de l'eau, puis selon l'absence ou la présence de grandes quantités de fer, de cuivre ou de nickel, procéder au dosage de l'uranium comme décrit respectivement dans la méthode A a) ou dans la méthode A b).

REMARQUES

1. Après le dosage de l'uranium, il faut garder groupées toutes les capsules d'un ensemble et les laver à l'eau chaude courante pendant environ 30 min. Ensuite, il faut les placer dans des béchers de 100 mL de telle sorte qu'elles ne s'insèrent pas l'une dans l'autre et les couvrir d'acide chlorhydrique concentré puis les faire bouillir pendant environ 30 min. Après les avoir lavées soigneusement à l'eau du robinet, répéter le traitement à l'acide et le lavage, puis les conserver dans de l'eau distillée jusqu'à la prochaine utilisation. Pour éviter toute contamination par les mains de l'opérateur, les capsules devraient être manipulées à l'aide d'une pince à bouts en platine pendant toutes les étapes de préparation de l'échantillon, de fusion et de dosage. Les capsules conservent leur forme et leur brillant pendant longtemps. Cependant, elles peuvent éventuellement absorber une telle quantité de fer et autres produits que l'on peut arriver à des résultats erratiques. Dans ce cas, ou si elles se ternissent, il convient d'utiliser de nouvelles capsules.
2. On peut obtenir un brûleur rotatif commercial auprès du Conseil de recherche de la Saskatchewan.
3. Il s'agit d'un brûleur à température élevée conçu pour l'utilisation de gaz de pétrole liquéfié d'une valeur calorifique comprise entre 2 400 et 3 300 Btu.
4. Pour déterminer la position dans laquelle on obtient le maximum de chaleur, on peut faire varier facilement la hauteur des capsules en platine au-dessus des brûleurs en faisant pivoter la plaque tournante autour de l'axe fileté.
5. Tous les anneaux de support doivent être dans le même plan. Si le fil qui forme les anneaux ou boucles est aplati dans le plan

horizontal les capsules auront moins tendance à s'incliner sous l'effet des vibrations. On peut réduire l'affaissement des anneaux de support en les protégeant à l'aide de revêtements tubulaires de thermocouple en céramique de 25 mm de long. Au cas où se produirait un tel affaissement, il conviendrait de réajuster la hauteur des anneaux au-dessus des brûleurs à l'aide d'un morceau de bois d'épaisseur appropriée servant d'étalon.

6. Ces comprimés se trouvent dans le commerce. Il faudrait en vérifier la fluorescence dans des conditions de fusion normales avec ou sans addition de solution étalon d'uranium. En présence de 100 ng d'uranium, elle devrait donner une lecture au galvanomètre d'environ 700 unités avec un fluorimètre Jarrell-Ash. En l'absence d'uranium, la lecture ne devrait pas dépasser 10-20 unités (7).

7. Le traitement de l'échantillon avec 40 mL environ d'acide nitrique à 50 % est suffisant dans le cas de nombreux minerais. Cependant, si l'on applique cette méthode, la solution devrait être évaporée presqu'à sec de façon à éliminer la plus grande partie de l'acide nitrique en excès, en particulier si l'uranium doit être finalement séparé par la méthode d'extraction décrite en A b). Il faut donc ajouter suffisamment d'acide nitrique concentré pour que la solution finale contienne environ 5 % (0,8 M) en volume. Si l'on applique cette méthode de façon routinière, il faudrait mettre à l'essai des échantillons d'alimentation et de rejet sur une base régulière en appliquant le processus de décomposition décrit dans la méthode A a). Dans le cas de la plupart des types de substances étudiées, il faudrait aussi procéder à des essais périodiques (quelle que soit la méthode de décomposition appliquée) en utilisant des parties aliquotes de 0,05 à 0,1 mL de la solution d'échantillon pour déterminer s'il se produit une diminution de la fluorescence.

8. Il faudrait vérifier la solidité des béchers en verre utilisés en les tapotant car ils s'affaiblissent après une utilisation répétée d'acide fluorhydrique.

9. Si l'on soupçonne le résidu de contenir de l'uranium, procéder comme suit:

   Filtrer (papier Whatman n° 40) la solution dans un bécher de 250 mL, transvaser le résidu quantitativement sur le papier filtre et bien laver le papier avec de l'eau. Placer le papier dans un creuset en porcelaine de 60 mL, le brûler à basse température et calciner le résidu à environ 600°C. Faire fondre le résidu avec 1 ou 2 g de peroxyde de sodium, puis faire refroidir le creuset et le placer dans un bécher couvert contenant le filtrat initial. Lorsque le produit de fusion est dissous, enlever le creuset après l'avoir lavé avec de l'eau. Ajouter 1,7 mL d'acide nitrique concentré pour chaque gramme de peroxyde de sodium utilisé pour la fusion, puis procéder comme décrit.

10. Une ou deux additions de chlorate de sodium ou de potassium suffisent généralement à précipiter tout le manganèse présent.

11. Les capsules en platine sont généralement utilisées en ensembles de 23 ou 24, deux pour chacun des neufs échantillons, quatre pour les parties aliquotes de la solution étalon diluée d'uranium et une ou deux pour les blancs (7). Cependant, si l'on désire une plus grande précision, il convient de prendre quatre parties aliquotes de chaque solution d'échantillon.

12. Les plateaux contenant les capsules en platine ne doivent pas être posés l'un sur l'autre.

13. Il faut utiliser des embouts différents de pipettes pour chaque solution d'échantillon et pour la solution étalon d'uranium.

14. Il faut faire particulièrement attention aux solutions d'échantillons dans le cas desquelles la méthode de fusion (Remarque 9) a été utilisée pour décomposer les matières insolubles dans les acides. Si ces solutions

sont chauffées trop rapidement, il peut se produire une décrépitation au cours de l'étape de séchage en raison de la forte teneur en sel.

15. Une marque faite sur le dessus de la plaque tournante indiquera l'ordre des capsules.

16. La température utilisée pour la fusion doit être assez élevée pour décomposer complètement les sels séchés et pour donner un produit de fusion homogène. Elle ne doit cependant pas être trop élevée de façon à éviter que le platine ne soit attaqué, car ce métal diminue fortement la fluorescence de l'uranium. Pour la même raison, la fusion ne devrait pas être prolongée au-delà du temps réellement nécessaire pour obtenir des intensités de fluorescence reproductibles. Le mélange fondant fond à 850-900°C et produit une pastille qui peut être facilement enlevée de la capsule en platine. Le débit de gaz nécessaire pour donner cette température peut être facilement déterminé à l'aide d'un thermocouple (3,4).

17. Cette opération ouvre la valve à solénoïde et déclenche la minuterie. Lorsque la fusion est terminée, le gaz s'éteint automatiquement.

18. Il faut enlever les pastilles des capsules en platine pour mesurer leur fluorescence. Étant donné la faible quantité d'uranium présent dans ces pastilles, la méthode est très sujette à erreur en raison de la contamination par l'uranium. Ceci entraîne des lectures variables et élevées pour le blanc et produit des résultats erratiques pour l'échantillon. On ne peut éviter cette erreur qu'en utilisant du matériel parfaitement propre. Si l'on emploie un nouvel instrument, il faut d'abord procéder à un essai préliminaire pour déterminer si la réponse à l'augmentation des quantités d'uranium est linéaire. On procède à cette opération en préparant une série de pastilles étalons d'uranium qui couvrent la gamme pratique de concentration d'uranium et en traçant une courbe de la réponse du galvanomètre en dérivation en fonction des quantités d'uranium en nanogrammes. Si la courbe s'écarte de façon marquante d'un tracé linéaire, c'est que le phototube ou la dérivation ne fonctionne pas correctement. Il faut alors vérifier les résistances de la dérivation et voir si elles ont les valeurs spécifiées. On peut aussi remplacer le phototube pour déterminer si cela améliore le comportement de l'instrument. Il ne faut jamais utiliser la courbe pour déterminer la teneur en uranium d'un échantillon car la fluorescence est fonction de la température de fusion. Celle-ci peut varier d'un ensemble de pastilles à un autre (2).

19. Il n'est pas nécessaire d'enlever au préalable le manganèse car l'uranium est séparé de lui pendant l'étape d'extraction à l'acétate d'éthyle.

20. On peut utiliser si on le désire un volume de la solution d'échantillon de 20 mL et une moins grande quantité correspondante de solution d'agent de salaison de nitrate d'aluminium (c'est-à-dire 26 mL) pour l'extraction. L'uranium ne sera pas totalement extrait en une étape si la solution d'agent de salaison n'est pas initialement concentrée par évaporation de façon à bouillir à au moins 126°C (8).

21. On obtient la séparation complète de petites quantités de la solution d'agent de salaison de nitrate d'aluminium d'avec l'extrait par cette filtration. La présence de quelques milligrammes d'aluminium dans la pastille peut provoquer des boursouflures à la surface de la pastille. Ce phénomène indique que le produit n'est pas homogène et cela peut entraîner des résultats erratiques dans le dosage de l'uranium. Il n'y a généralement pas assez d'aluminium (comme élément de la matrice) dans la petite partie aliquote de la solution d'échantillon prise pour le dosage de l'uranium pour produire une erreur notable dans les résultats (2).

22. Bien qu'il puisse y avoir une petite quantité de silicone à cette étape, elle n'interfèrera pas dans le dosage de l'uranium.

23. Dans le cas d'échantillons contenant jusqu'à 0,1 % d'uranium (tableau 1), c'est-à-dire qu'il n'y a pas besoin d'une seconde étape de dilution, utiliser un flacon volumétrique de 10 mL. La concentration de l'uranium dans la solution résultante sera donc le même que dans la solution initiale. Lorsque les échantillons contiennent plus de 0,1 % d'uranium, diluer la solution au volume recommandé pour la seconde étape de dilution.

24. Il y aura peptisation des oxydes hydratés si on laisse la solution se refroidir suffisamment pendant l'étape de filtration, ou si le précipité est lavé à l'eau froide.

25. Si la précipitation initiale de niobium, de tantale ou de titane a été incomplète et s'il y a encore hydrolyse pendant l'évaporation du filtrat, filtrer à nouveau la solution puis procéder comme décrit.

CALCULS

U dans 0,1 mL de partie aliquote (ng) =

$$\frac{GR_S - GR_B}{GR_U - GR_B} \times 100$$

où:

GR_S = lecture moyenne du galvanomètre obtenue pour la pastille échantillon

GR_B = lecture moyenne du galvanomètre obtenue pour la pastille de blanc

GR_U = lecture moyenne du galvanomètre obtenue pour 100 ng d'uranium

$$\% \text{ U} = \frac{\text{U trouvé (ng)} \times 10^{-9}}{\text{masse de l'échantillon (g)}} \times \frac{V_{1D}}{0,1} \times \frac{V_{2D}}{v} \times 100$$

où:

V_{1D} = volume (mL) de la solution échantillon initiale (tableau 1, col. 3)

V_{2D} = volume (mL) de la solution obtenu après la seconde étape de dilution (tableau 1, col. 4)

v = volume (mL) de la solution d'échantillon initiale pris pour la seconde étape de dilution

D'autre part,

% U = U trouvé (ng) x facteur (donné au tableau 1)

$\% U_3O_8 = 1,179 \times \% U$

RÉFÉRENCES

1. Ingles, J.C. "Manual of analytical methods for the uranium concentrating plant" (Part II); Mines Branch Monograph 866; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; Method U-1; 1958.

2. Hunt, G.A., Guest, R.J., Ingles, J.C., Hitchen, A. et Barkley, D.J. "A manual of analytical methods used by the Canadian mining industry" (Part 2); Extraction Metallurgy Division Report EMI 74-14; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 236-264; 1974.

3. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York, Interscience; 908-912; 1959.

4. Centanni, F.A., Ross, A.M. et De Sesa, M.A. "Fluorometric determination of uranium"; Anal Chem 28:1651-1657; 1956.

5. De, A.K., Khopkar, S.M. et Chalmers, R.A. "Solvent extraction of metals"; New York, Van Nostrand Reinhold; 221; 1970.

6. Ashbrook, A.W. "The construction and operation of a rotary burner for fluorimetric uranium analysis"; Extraction Metallurgy Division Bulletin TB 137; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1971.

7. Charbonneau, R. et Dalton, J.L. "Evaluation of the Jarrell-Ash fluorimeter for uranium determination"; Mineral Sciences Laboratories Report MSL-INT 79-54; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1979.

8. Guest, R.J. et Zimmerman, J.B. "The determination of uranium in uranium concentrates using ethyl acetate"; Radioactivity Division Technical Paper 8; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1954.

PARTIE IV

MÉTHODES POLAROGRAPHIQUES

DOSAGE DU CADMIUM DANS LES MINERAIS SULFURÉS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT

PRINCIPE

Après séparation, si nécessaire, de certains éléments matriciels par déposition électrolytique, le cadmium est dosé par polarographie dans un électrolyte-support constitué d'acide chlorhydrique et de chlorure d'ammonium en présence de Triton X-100 comme suppresseur de "maxima".

GÉNÉRALITÉS

La prise d'essai est décomposée par les acides chlorhydrique et nitrique. L'étain, l'arsenic et l'antimoine sont ensuite éliminés par volatilisation sous forme de bromures à partir d'un milieu d'acide perchlorique. La solution est évaporée à sec et les sels sont dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. Les grandes quantités de plomb et de cuivre, sont séparées du cadmium par déposition électrolytique dans un milieu d'acide nitrique dilué. On dose en dernier lieu le cadmium de la solution finale, ou de la solution antérieure en l'absence de grandes quantités de plomb ou de cuivre.

INTERFÉRENCES

Dans un milieu d'acide chlorhydrique et de chlorure d'ammonium dilués, l'étain, l'antimoine, le fer (III), le thallium, le bismuth, le plomb, l'indium et le cuivre produisent des ondes voisines de l'onde de réduction du cadmium ou la précèdent. Le thallium et de grandes quantités de bismuth créent des interférences dans cette méthode (1-2). De petites quantités d'indium peuvent aussi interférer.

On évite l'interférence due à l'étain et à l'antimoine par volatilisation de ces éléments et de divers autres (arsenic, mercure et sélénium), sous forme de bromures à partir d'un milieu d'acide bromhydrique-acide perchlorique. L'interférence due au fer (III) est éliminée en le réduisant l'état divalent par le chlorhydrate d'hydroxylamine. De petites quantités de cuivre (jusqu'à dix fois la teneur en cadmium) de bismuth et de plomb, des quantités modérées de nickel, de cobalt, de manganèse et d'argent et de grandes quantités d'aluminium, de zinc, de magnésium et de fer (II) ne créent pas d'interférences (1,2). On évite l'interférence due à des grandes quantités de plomb ou de cuivre en séparant ces éléments du cadmium par déposition électrolytique.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons contenant environ de 0,005 à 5 % de cadmium, mais les matières à plus fortes teneurs peuvent aussi être analysées avec une précision acceptable.

APPAREILLAGE

APPAREIL DE DÉPOSITION ÉLECTROLYTIQUE AVEC AGITATEUR MAGNÉTIQUE.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE CADMIUM à 5 mg/mL. Dissoudre 0,5000 g de cadmium métallique pur dans 20 mL d'acide nitrique à 50 % en chauffant à feu doux. Ajouter environ 30 mL d'eau, faire bouillir la solution pendant quelques minutes pour chasser les oxydes d'azote, refroidir et diluer à 100 mL avec de l'eau. Diluer 5 mL de cette solution mère à 250 mL avec de l'eau pour obtenir une solution à 0,1 mg/mL.

SOLUTION DE FER, 3 % *m/v*. Dissoudre 3 g de fer métallique de grande pureté (exempt de cadmium) dans 20 mL d'acide chlorhydrique concentré. Ajouter plusieurs gouttes d'acide nitrique concentré pour oxyder tout fer ferreux, faire bouillir la solution pour chasser les oxydes d'azote, refroidir et diluer à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE CHLORHYDRATE D'HYDROXYLAMINE à 28 % *m/v*. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE TRITON X-100 à 0,1 % *v/v*.

AZOTE (exempt d'oxygène)

COURBE D'ÉTALONNAGE

Dans une série appropriée de béchers de 100 mL, introduire 2 mL de solution de fer à 3 % (Remarque 1), puis à l'aide d'une burette, ajouter des quantités croissantes convenables de la solution étalon de cadmium à 0,1 mg/mL ou à 5 mg/mL. Pour former le blanc, placer 2 mL de la solution de fer dans un autre bécher. Évaporer chaque solution à sec, refroidir, rincer les parois du bécher avec environ 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et évaporer de nouveau la solution à sec pour chasser complètement l'acide nitrique. Ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 25 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre le résidu. Transvaser les solutions dans des flacons volumétriques de 100 mL et diluer à environ 50 mL avec de l'eau. Ajouter goutte à goutte de l'hydroxyde d'ammonium concentré jusqu'à l'obtention d'un léger précipité permanent d'oxyde ferrique hydraté puis ajouter goutte à goutte suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre le précipité. Ajouter 10 mL de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 20 %, mélanger, et chauffer doucement la solution au bain-marie pendant 10-15 minutes pour que la réduction du fer soit complète. Refroidir les solutions, ajouter 1 mL de solution de Triton X-100 à 0,1 % et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

Dans la cuve polarographique verser une quantité appropriée de la solution à plus faible teneur en cadmium, placer la cuve dans un bain à température constante et faire barboter de l'azote dans la solution pour en chasser l'air dissous. Arrêter l'arrivée d'azote puis électrolyser la solution dans la cellule à électrode à gouttes de mercure sous une tension de -0,3 à -0,8 V et mesurer la hauteur de l'onde obtenue pour le cadmium (Remarque 2). Déterminer de la même façon la hauteur de l'onde donnée par le blanc et chacunes des solutions de cadmium restantes, et corriger la hauteur de l'onde obtenue pour chaque solution de cadmium en soustrayant celle de la solution de blanc. Tracer la courbe en milligrammes du cadmium en fonction de la hauteur de l'onde.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, un blanc de réactif contenant 2 mL de solution de fer à 3 % (Remarque 1) est analysé parallèlement aux solutions de prise.

En présence de petites quantités de plomb ou de cuivre (rapport cuivre/cadmium inférieur ou égal à 10)

Dans un bécher de 250 mL, introduire 0,2-1 g d'échantillon pulvérisé, selon la teneur présumée en cadmium. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et 5 mL d'acide nitrique concentré; couvrir le bécher et faire bouillir jusqu'à décomposition complète des minéraux sulfurés. Ajouter des portions de 10 mL d'acide bromhydrique et d'acide perchlorique concentrés, faire bouillir pendant quelques minutes, puis enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Laisser refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau, ajouter des portions de 10 mL d'acide chlorhydrique et d'acide bromhydrique concentrés et évaporer la solution à sec (Remarque 3). Ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 25 mL d'eau au résidu et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL, diluer à environ 50 mL avec de l'eau et procéder à la neutralisation et à une nouvelle acidification de la solution, à la réduction du fer (Remarques 4 et 5) et à la mesure de la hauteur de l'onde du cadmium, tel qu'indiqué précédemment. Corriger la hauteur de l'onde obtenue pour la solution de prise en soustrayant la hauteur de l'onde obtenue pour le blanc et déterminer la teneur en cadmium de la solution de prise en se reportant à la courbe d'étalonnage.

En présence de grandes quantités de plomb ou de cuivre (rapport cuivre/cadmium inférieur ou égal à 10)

Après la décomposition de la prise d'essai, l'élimination de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine et après l'évaporation de la solution à sec pour en éliminer l'acide perchlorique, tel qu'indiqué précédemment, ajouter 3 mL d'acide

nitrique concentré et environ 25 mL d'eau au résidu puis chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) en recueillant le filtrat dans un bécher à électrolyse de 180 mL et bien rincer le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau. Jeter le papier et le résidu et diluer la solution à environ 100 mL avec de l'eau.

Brancher dans la cuve de déposition électrolytique une anode propre constituée d'une toile métallique en platine (Remarque 6), plonger les électrodes dans la solution et couvrir le bécher avec un verre de montre fendu. Mettre l'agitateur en marche et électrolyser la solution avec un courant de 2 A et sous une tension de 4-5 V appliquée pendant environ 1 h, ou jusqu'à la disparition complète de la couleur bleue du cuivre (Remarque 7). Puis, sans couper le courant, remonter et enlever graduellement les électrodes de la solution tout en dirigeant le jet d'eau d'un flacon laveur sur la partie déjà émergée (Remarque 8). Évaporer l'électrolyte à sec, refroidir, rincer les parois du bécher avec environ 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et évaporer de nouveau la solution à sec pour éliminer complètement l'acide nitrique. Ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 25 mL d'eau au résidu et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL, diluer à 50 mL avec de l'eau et déterminer la teneur en cadmium selon les indications précédentes.

REMARQUES

1. Une petite quantité de fer est ajoutée aux solutions utilisées pour préparer la courbe d'étalonnage et sert d'indicateur interne lors de la neutralisation subséquente des solutions avec l'hydroxyde d'ammonium.
2. Le cadmium est réduit sous une tension de -0,64 V par rapport à l'électrode au calomel saturé (SEC) (2).
3. Si l'échantillon contient une quantité appréciable d'étain, d'antimoine ou d'arsenic, il est recommandé de répéter le traitement de la solution par les acides chlorhydrique et bromhydrique suivi d'une évaporation de la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique pour assurer l'élimination complète de ces éléments.
4. En cas de présence d'une quantité appréciable de matières insolubles (silicates, sulfate et chlorure de plomb par exemple), laisser reposer la solution jusqu'à la formation d'un dépôt, puis utiliser une partie de la solution surnageante pour l'analyse subséquente.
5. La solution de prise obtenue peut aussi être utilisée pour le dosage polarographique de petites quantités de cuivre et pour le dosage de petites quantités de plomb à condition que la prise initiale ne contienne pas de sulfate de plomb et qu'il ne s'en soit pas formé lors de la décomposition des substances sulfurées. Le potentiel de demi-onde de la deuxième onde du cuivre et celui de l'onde du plomb dans un milieu d'acide chlorhydrique et de chlorure d'ammonium dilués sont respectivement de -0,22 V SCE et de -0,43 V SEC (2).
6. Si une quantité appréciable de plomb doit se déposer, utiliser une anode formée d'une toile à mailles relativement grosses.
7. Il n'est pas nécessaire d'éliminer complètement le cuivre ou le plomb. Il suffit de réduire la concentration de ces éléments à une valeur comparable ou légèrement supérieure à celle du cadmium.
8. Ne pas couper le courant tant que les électrodes sont plongées dans la solution acide, car il se produit une dissolution partielle du cuivre et des dépôts d'oxyde de plomb en présence d'acide.

AUTRES APPLICATIONS

La présente méthode peut être employée pour le dosage du cadmium (ainsi que du cuivre et du plomb) dans le zinc métallique de grande pureté et dans les alliages coulés sous pression, à base de zinc (1). Elle s'applique aussi au cuivre métallique de grande pureté après séparation par déposition électrolytique.

RÉFÉRENCES

1. Hawkings, R.C. et Thode, H.G. "Polarographic determination of copper, lead and cadmium in high-purity zinc alloys"; Ind Eng Chem Anal Ed 16:71-74; 1944.

2. Kolthoff, I.M. et Lingane, J.J. "Polarography" (2nd ed); New York, Interscience; 519-521, 600-601; 1952.

DOSAGE DU PLOMB DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION SOUS FORME D'OXYDE HYDRATÉ ET DE CARBONATE

PRINCIPE

Le plomb est dosé par polarographie avec un électrolyte support d'acide chlorhydrique et de chlorure d'ammonium en présence de Triton X-100 comme suppresseur de "maxima" après séparation d'avec le sulfate par précipitation sous forme d'oxyde hydraté et de carbonate (1).

GÉNÉRALITÉS

La prise d'essai est décomposée par les acides chlorhydrique et nitrique. L'étain, l'arsenic et l'antimoine sont éliminés du milieu d'acide perchlorique par volatilisation sous forme de bromures. La plomb soluble dans l'acide est en dernier lieu co-précipité, en milieu ammoniacal, sous forme d'oxyde hydraté avec l'oxyde ferrique hydraté. Le sulfate de plomb insoluble dans l'acide, présent dans la prise initiale ou formé durant la dissolution, est transformé en carbonate de plomb par l'addition de carbonate d'ammonium. Le plomb est séparé du sulfate d'ammonium formé ainsi que du cuivre par filtration du précipité mixte oxyde hydraté-carbonate de plomb qui est alors dissous dans l'acide nitrique. On dose en dernier lieu le plomb de la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

Dans un milieu d'acide chlorhydrique et de chlorure d'ammonium dilués, l'étain, l'antimoine, le fer (III), le thallium, le bismuth, l'indium et le cuivre donnent des ondes voisines de l'onde de réduction du plomb ou la précèdent. Le thallium et de grandes quantités de bismuth interfèrent dans la présente méthode (2-3). On évite l'interférence due à l'étain et à l'antimoine en volatilisant ces éléments et divers autres (arsenic, mercure et sélénium), sous forme de bromures à partir d'un milieu d'acide bromhydrique-acide perchlorique. L'interférence due au fer (III) est éliminée en le réduisant à l'état divalent par le chlorhydrate d'hydroxylamine (2).

Le plomb est séparé du sulfate et des grandes quantités de cuivre par précipitation sous forme d'un mélange d'oxyde hydraté et de carbonate (1). Il ne se produit pas d'interférences dues aux petites quantités de cuivre co-précipité (jusqu'à 10 fois la quantité de plomb présente), au bismuth et à l'indium de même qu'à des quantités modérées de divers autres éléments qui forment des oxydes hydratés (aluminium et gallium par exemple) ou des carbonates insolubles (cadmium par exemple) dans les conditions de la séparation du plomb (2,3).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons contenant près de 0,005 à 5 % de plomb.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE PLOMB à 2 mg/mL. Dissoudre 0,2000 g de plomb métallique pur dans 20 mL d'acide nitrique à 50 % en chauffant à feu doux. Ajouter environ 30 mL d'eau, faire bouillir la solution pendant plusieurs minutes pour chasser les oxydes d'azote, refroidir et diluer à 100 mL avec de l'eau. Diluer 10 mL de cette solution mère à 200 mL avec de l'eau pour obtenir une solution à 0,1 mg/mL.

SOLUTION DE FER, 1 % *m/v*. Dissoudre 2 g de fer de grande pureté (exempt de plomb) dans 40 mL d'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 1 mL d'acide nitrique concentré pour oxyder tout fer ferreux présent, faire bouillir la solution pour chasser les oxydes d'azote, refroidir et diluer à 200 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE CHLORHYDRATE D'HYDROXYLAMINE à 28 % *m/v*. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION SATURÉE DE CARBONATE D'AMMONIUM.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 5 % *v/v*.

SOLUTION DE TRITON X-100 à 0,1 % *v/v*.

ACIDE NITRIQUE à 10 % *v/v*.

AZOTE (exempt d'oxygène)

COURBE D'ÉTALONNAGE

Dans une série de béchers de 100 mL, placer 2 mL de solution de fer à 3 % (Remarque 1), puis ajouter à la burette des quantités croissantes convenables de solution étalon de nitrate de plomb à 0,1 mg/mL ou 2 mg/mL. Pour former le blanc, placer 10 mL de solution de fer dans un autre bécher. Évaporer chaque solution à sec, refroidir, rincer les parois du bécher avec environ 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et évaporer de nouveau la solution à sec pour chasser complètement l'acide nitrique. Ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 25 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre le résidu. Transvaser les solutions dans les flacons volumétriques de 100 mL et diluer à environ 50 mL avec de l'eau. Ajouter goutte à goutte de l'hydroxyde d'ammonium concentré jusqu'à l'obtention d'un léger précipité permanent d'oxyde ferrique hydraté, puis ajouter goutte à goutte suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre le précipité. Ajouter 10 mL de solution de chlorhydrate d'hydroxyline à 28 %, et chauffer doucement la solution au bain-marie pendant 10-15 minutes pour assurer la réduction complète du fer. Refroidir, ajouter 1 mL de solution de Triton X-100 à 0,1 % et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

Transvaser dans la cuve polarographique une quantité appropriée de la solution à plus faible teneur en plomb, placer cette cuve dans un bain à température constante et faire barboter de l'azote dans la solution pour chasser l'air dissous. Arrêter l'arrivée d'azote, puis électrolyser la solution dans la cellule à électrode à gouttes de mercure sous une tension d'environ -0,1 à 0,7 V et mesurer la hauteur de l'onde du plomb obtenue (Remarque 2). Déterminer de la même façon la hauteur de l'onde pour le blanc et pour chacune des solutions de plomb restantes et corriger la hauteur de l'onde obtenue pour chacune d'elles en soustrayant la hauteur de l'onde obtenue pour le blanc. Tracer la courbe de mg de plomb en fonction de la hauteur de l'onde.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, on utilise un blanc de réactif parallèlement aux solutions de prise.

Dans un bécher de 400 mL, placer 0,2 à 1 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à 10 mg de plomb environ (Remarque 3). Couvrir le bécher, ajouter 10 mL d'eau, d'acides nitrique, chlorhydrique et perchlorique concentrés, faire chauffer pour chasser les oxydes d'azote. Enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau, puis ajouter 10 mL d'acide bromhydrique concentré et évaporer la solution jusqu'à environ 3 mL (Remarque 4). Ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré et environ 20 mL d'eau et chauffer pour dissoudre les sels solubles (Remarque 5). Diluer la solution à environ 100 mL avec de l'eau et, si nécessaire, ajouter la solution de fer (III) à 1 % en quantité suffisante pour que la teneur en fer soit d'environ 100 mg (Remarque 6). Ajouter ensuite de l'hydroxyde d'ammonium concentré en quantité suffisante pour précipiter l'oxyde ferrique hydraté puis ajouter 1 à 2 mL en excès et ajouter 15 mL de la solution saturée de carbonate d'ammonium. Faire bouillir la solution pendant 5 min environ. Ajouter de nouveau 5 mL de la solution saturée de carbonate d'ammonium, faire bouillir pendant 2 à 3 min, puis filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 42) et ensuite bien laver le bécher, le papier et le précipité avec de l'hydroxyde d'ammonium à 5 %. Jeter le filtrat et les solutions de lavage.

À l'aide d'un jet d'eau chaude, faire tomber la masse du précipité dans le premier bécher, ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré et chauffer à feu doux pour dissoudre le précipité (Remarque 7). Filtrer la solution sur le papier filtre initial en recueillant le filtrat dans un

bécher de 250 mL, puis laver le papier et le résidu alternativement avec une solution tiède d'acide à 10 % et à l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu et évaporer le filtrat à sec. Refroidir, rincer les parois du bécher avec environ 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et évaporer de nouveau la solution à sec pour chasser complètement l'acide nitrique. Ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et 25 mL d'eau au résidu et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL, diluer à environ 50 mL avec de l'eau et procéder à la neutralisation et à une nouvelle acidification de la solution, à la réduction du fer et à la mesure de la hauteur de l'onde donnée par le plomb tel qu'indiqué précédemment. Corriger la hauteur de l'onde obtenue pour la solution de prise en soustrayant la hauteur de l'onde obtenue pour le blanc et déterminer la teneur en plomb de la prise en se reportant à la courbe d'étalonnage.

REMARQUES

1. Une petite quantité de fer est ajoutée aux solutions utilisées pour préparer la courbe d'étalonnage et sert d'indicateur interne lors de la neutralisation subséquente des solutions avec l'hydroxyde d'ammonium.
2. Le plomb est réduit sous une tension de -0,43 V par rapport à l'électrode au calomel saturé (3).
3. Si la prise d'essai contient une certaine quantité de silice, utiliser un bécher en Téflon de 400 mL et ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré après élimination des oxydes d'azote, puis évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Procéder ensuite comme décrit précédemment.
4. Si la prise d'essais contient une quantité appréciable d'étain, d'antimoine ou d'arsenic, un traitement répété de la solution par l'acide bromhydrique suivi d'une évaporation de la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique est recommandé pour assurer l'élimination complète de ces éléments.
5. On peut négliger les matières insolubles présentes à ce stage (les silicates par exemple), car elles sont par la suite éliminées au cours de la filtration.
6. Une quantité équivalente de solution de fer (ou environ 3 ou 4 mL si la solution est exempte de plomb) devrait être ajoutée au blanc pour précipiter en même temps les traces de plomb contenues éventuellement dans les réactifs utilisés.
7. Si la prise d'essai contient une quantité appréciable de cuivre, le précipité peut en retenir une partie suffisante pour interférer dans le dosage du plomb (4). Pour éviter l'erreur due au cuivre co-précipité, diluer la solution à environ 100 mL avec de l'eau, précipiter de nouveau le plomb et le fer, filtrer la solution sur le papier filtre initial puis procéder tel que décrit.

RÉFÉRENCES

1. Scott, W.W. et Furman, N.H. "Standard methods of chemical analysis" (5th ed); London, The Technical Press; 1:503, 516; 1939.

2. Hawkings, R.C. et Thode, H.G. "Polarographic determination of copper, lead and cadmium in high-purity zinc alloys"; Ind Eng Chem Anal Ed 16:71-74; 1944.

3. Kolthoff, I.M. et Lingane, J.J. "Polarography" (2nd ed); New York, Interscience; 519-521, 600-601; 1952.

4. Référence 3 ci-dessus; p. 583-584.

DOSAGE DU TELLURE DANS LES MINERAIS SULFURÉS DE CUIVRE ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT APRÈS SÉPARATION PAR PRÉCIPITATION SOUS FORME D'ÉLÉMENT

PRINCIPE

On dose le tellure par polarographie avec un électrolyte support formé d'hydroxyde d'ammonium 1 M et de chlorure d'ammonium 1 M en présence de Triton X-100 comme suppresseur de maximums après séparation d'avec le cuivre par réduction du tellure (IV) à l'état élémentaire avec l'acide hypophosphoreux dans un milieu d'acide chlorhydrique 6m (1,2).

GÉNÉRALITÉS

La prise d'essai est décomposée par les acides nitrique et perchlorique, et la solution est évaporée jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Les sels sont dissous dans l'acide chlorhydrique dilué, et les chlorures de plomb et d'argent ainsi que les matières insolubles sont éliminées par filtration. Le tellure est ensuite précipité en même temps que l'arsenic, tous deux à l'état élémentaire, après réduction par l'acide hypophosphoreux et séparé d'avec le cuivre par filtration. Après reprécipitation du tellure pour éliminer le cuivre résiduel, le précipité est dissous dans l'acide nitrique. Le tellure est dosé en dernier lieu dans la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

Le cuivre interfère dans le dosage du tellure en milieu ammoniacal de chlorure d'ammonium en donnant naissance à des ondes qui précèdent l'onde de réduction du tellure (IV) et en formant un tellure insoluble (3). On élimine l'interférence due au cuivre en séparant le tellure de cet élément par précipitation sous forme de tellure élémentaire. L'arsenic, le sélénium et d'autres éléments qui précipitent en même temps à l'état d'éléments (bismuth, antimoine, étain et or par exemple) ne créent pas d'interférences (1-3).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons contenant environ de 0,002 à 0,25 % de tellure.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE TELLURE à 0,5 mg/mL. Dissoudre 0,1000 g de tellure métallique pur dans 20 mL d'acide nitrique concentré. Ajouter environ 30 mL d'eau, faire bouillir la solution pendant quelques minutes pour chasser les oxydes de l'azote. Refroidir et diluer à 200 mL avec de l'eau. Diluer 20 mL de cette solution mère à 200 mL avec de l'eau pour obtenir une solution à 0,05 mg/mL.

SOLUTION D'HYDROXYDE D'AMMONIUM ET DE CHLORURE D'AMMONIUM à 2 M RESPECTIVEMENT. Dissoudre 107 g de chlorure d'ammonium dans environ 500 mL d'eau, ajouter 133 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré et diluer à 1 litre avec de l'eau. Conserver dans un flacon en plastique.

SOLUTION D'ARSENIC à 0,2 % *m/v*. Dissoudre 0,264 g d'anhydride arsénieux (AS_2O_3) dans 10 mL d'eau contenant 10 pastilles d'hydroxyde de sodium, refroidir à température ambiante et diluer à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE CUIVRE à 0,5 % *m/v*. Dissoudre 0,25 g de cuivre pur dans 15 mL d'acide nitrique à 50 %, ajouter 5 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau, réduire le volume à environ 1 ou 2 mL par évaporation, refroidir et diluer à 50 mL avec de l'eau.

SOLUTION À 10 % DE BROME ET 90 % D'ACIDE BROMHYDRIQUE EN VOLUMES. Ajouter 10 mL de brome à 90 mL d'acide bromhydrique concentré et agiter vigoureusement pour dissoudre.

SOLUTION D'ACIDE HYPOPHOSPHOREUX-ACIDE CHLORHYDRIQUE À 1 % ET 10 % *v/v* respectivement.

ACIDE SULFURIQUE À 50 % *v/v*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE À 50 % *v/v*.

SOLUTION DE TRITON X-100 à 0,1 % *V/V*.

AZOTE (exempt d'oxygène).

COURBE D'ÉTALONNAGE

Dans une série de béchers de 100 mL, placer 5 mL d'acide sulfurique à 50 %, puis à l'aide d'une burette ajouter des quantités croissantes convenables de solution étalon de tellure à 0,05 mg/mL. Pour former le blanc, introduire 5 mL d'acide sulfurique à 50 % dans un autre bécher. Évaporer toutes ces solutions jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique, refroidir, rincer les parois du bécher avec une petite quantité d'eau et évaporer la solution jusqu'à l'élimination de la majeure partie de l'acide sulfurique. Refroidir, dissoudre le résidu dans environ 10 mL d'eau et ajouter 50 mL de la solution d'nydroxyde d'ammonium 2 M et de chlorure d'ammonium 2 M et 1 mL de la solution de Triton X-100 à 0,1 %. Transvaser ces solutions dans des flacons volumétriques de 100 mL, compléter au trait de jauge avec de l'eau et mélanger.

Transvaser dans la cuve polarographique une quantité appropriée de la solution à plus faible teneur en tellure, placer la cuve dans un bain à température constante et faire barboter de l'azote dans la solution pour chasser l'air dissous. Arrêter l'arrivée d'azote, puis électrolyser la solution dans la cuve à l'électrode à gouttes de mercure sous une tension de -0,3 à -0,8 V et mesurer la hauteur de l'onde obtenue pour le tellure (Remarque 1). Déterminer de la même manière la hauteur de l'onde obtenue pour le blanc et chacune des solutions de tellure restantes; corriger la hauteur de l'onde de chaque solution de tellure en soustrayant celle du blanc. Tracer la courbe de mg de tellure en fonction de la hauteur de l'onde.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, on utilise un blanc de réactif parallèlement aux solutions de prise.

Dans un bécher de 250 mL, placer 0,2 à 1 g d'échantillon pulvérisé selon la teneur présumée en tellure, et ajouter 20 mL d'acide nitrique concentré et 10 mL d'acide perchlorique concentré. Couvrir le bécher, chauffer à feu doux jusqu'à décomposition complète des minéraux sulfurés, puis enlever le convercle et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique pour volatiliser le souffre élémentaire. Refroidir, rincer les parois du bécher avec une petite quantité d'eau et réduire le volume à environ 3-4 mL par évaporation. Ajouter 25 mL d'eau, chauffer la solution jusqu'au point d'ébullition, puis ajouter 25 mL d'acide chlorhydrique concentré et faire bouillir à feu doux pendant quelques minutes. Refroidir la solution à 10-15°C dans un bain de glace, filtrer (papier filtre Whatman n° 540) en recueillant le filtrat dans un bécher de 250 mL et bien laver le bécher, le panier et le precipité avec une solution froide d'acide chlorhydrique à 50 %. Jeter le papier et le précipité.

Diluer le filtrat à environ 125 mL avec de l'acide chlorhydrique à 50 %, puis ajouter 3 mL de la solution d'arsenic à 0,2 % et 15 mL d'acide hypophosphoreux concentré. Couvrir le bécher, bien mélanger et chauffer la solution juste au point d'ébullition. Laisser refroidir la solution jusqu'à 85-90°C et maintenir à cette température pendant environ 15 min. Filtrer la solution sous vide dans un creuset filtrant à plaque de verre fritté de porosité moyenne, et laver le précipité 4 ou 5 fois avec la solution chaude à 1 % d'acide hypophosphoreux-10 % d'acide chlorhydrique, puis deux fois avec de l'eau. Jeter le filtrat et les solutions de lavage.

Placer le creuset dans le bécher dans lequel a eu lieu la précipitation, et ajouter 10 mL environ de la solution de brome-acide bromhydrique. Après dissolution du précipité, laver 3 ou 4 fois le creuset avec de petites quantités d'eau et l'enlever. Diluer la solution à environ 50 mL avec de l'eau et ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique concentré et suffisamment d'acide hypophosphoreux concentré pour éliminer la coloration brune due au brome. Ajouter 15 mL en excès et précipiter de nouveau le tellure (Remarque 2), filtrer, et laver le précipité tel qu'indiqué précédemment.

Dissoudre le précipité dans de l'acide nitrique concentré, au lieu de la solution de brome-acide bromhydrique, bien laver le creuset filtrant avec de l'eau. Ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 50 % et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Évaporer la solution jusqu'à l'élimination de la majeure partie de l'acide sulfurique, puis dissoudre le résidu dans de l'eau et ajouter une solution d'hydroxyde d'ammonium 2 M et de chlorure d'ammonium 2 M ainsi que la solution de Triton X-100, puis mesurer la hauteur de l'onde du tellure tel qu'indiqué précédemment. Corriger la hauteur de l'onde obtenue avec la solution de prise en soustrayant celle du blanc et à l'aide de la courbe d'étalonnage, déterminer la teneur en tellure de la solution de prise.

REMARQUES

1. Le telllure (IV) est réduit sous une tension d'environ -0,65 V par rapport à l'électrode au calomel saturé (SCE) (3).
2. De petites quantités de cuivre catalysent et accélèrent la réduction de l'arsenic et du tellure par l'acide hypophosphoreux (1). Si à ce stade la nouvelle précipitation de l'arsenic et du tellure semble lente ou incomplète, ajouter 2-3 gouttes de solution de cuivre à 0,5 %.

AUTRES APPLICATIONS

La présente méthode peut être employée pour le dosage du tellure dans le cuivre métallique et ses alliages (1). Elle devrait s'appliquer à divers autres produits de traitement et minerais sulfurés (nickel, cobalt, fer, manganèse, zinc et cadmium par exemple), si l'on ajoute une petite quantité de cuivre durant les étapes de précipitation afin de catalyser la réduction du tellure et de l'arsenic.

RÉFÉRENCES

1. Cathro, K.J. "The polarographic determination of arsenic and tellurium in copper": Aust J. Appl Sci 9:255-264; 1958.

2. Luke, C.L. "Photometric determination of traces of selenium or tellurium in lead or copper"; Anal Chem 31:572-574; 1959.

3. Lingane, J.J. et Niedrach, L.W. "Polarography of selenium and tellurium-II: The 4 states"; J Am Chem Soc 71:196-204; 1949.

DOSAGE DE L'ÉTAIN DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT APRÈS SÉPARATION PAR PRÉCIPITATION SOUS FORME DE SULFURE ET D'OXYDE HYDRATÉ

PRINCIPE

La présente méthode implique la séparation de l'étain d'avec certains éléments de matrice par précipitation sous forme de sulfure et d'oxyde hydraté. On dose l'étain par polarographie en présence de triton X-100 comme suppresseur de maximum en mesurant la deuxième onde de réduction de l'ion chlorostannate dans un électrolyte-support formé d'acide chlorhydrique 2 M et de chlorure d'ammonium 3 M.

GÉNÉRALITÉS

La prise d'essai est décomposée par fusion avec le carbonate et le peroxyde de sodium et le produit fondu est traité par digestion dans l'eau. L'étain et divers éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic qui peuvent être présents sont en dernier lieu co-précipités avec le sulfure de molybdène dans un milieu d'acide chlorhydrique-acide tartrique dilué, et séparés par filtration d'avec le fer et des autres éléments. Le précipité mixte de sulfures est dissous dans les acides nitrique et sulfurique et le sulfate de plomb est éliminé par filtration. L'étain est ensuite co-précipité sous forme d'oxyde hydraté en même temps que l'oxyde d'aluminium hydraté dans un milieu faiblement ammoniacal; puis il est séparé par filtration d'avec le cuivre et des autres éléments. Le précipité mixte d'oxydes hydratés obtenu est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. On dose l'étain de la solution finale.

INTERFÉRENCES

Dans un milieu de concentration d'eau moins 4 M en ion chlore, le cuivre, le plomb, le nickel, le tungstène, le vanadium, le fer, l'arsenic, le bismuth et l'antimoine produisent des ondes voisines, ou précèdent la double onde de réduction de l'ion chlorostannate (2-4).

On évite l'interférence due au plomb, qui est réduit à peu près au même potentiel que l'étain (IV) (3,4), en le séparant sous forme de sulfate insoluble. L'interférence due au nickel, au tungstène, au vanadium et au fer est éliminée en séparant l'étain de ces éléments et de divers autres (chrome, niobium, tantale, zirconium, zinc, indium, thallium, aluminium et uranium) par co-précipitation dans un milieu d'acide tartrique-acide chlorhydrique 0,25 M sous forme de sulfure avec le sulfure de molybdène (5,6). L'étain est séparé du cuivre, du molybdène, de l'argent, du cadmium et des métaux du groupe du platine par co-précipitation sous forme d'oxyde hydraté, avec l'oxyde d'aluminium hydraté dans un milieu faiblement ammoniacal (3,6).

Les petites quantités de bismuth, d'arsenic et d'antimoine (égales à la quantité d'étain présente), le fer résiduel et d'autres éléments qui ne sont pas complètement séparés de l'étain par les opérations indiquées (l'or et le mercure par exemple) n'interfèrent pas dans le dosage de l'étain (1,3,4).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons contenant environ 0,005 à 5 % d'étain.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'ÉTAIN à 0,5 mg/mL. Dissoudre 0,1000 g de grenaille d'étain métallique pur en le chauffant avec 20 mL d'acide sulfurique concentré. Refroidir, puis ajouter avec précaution 100 mL d'acide sulfurique à 20 % par petites portions. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 200 mL et diluer la solution obtenue à environ 190 mL avec de l'eau. Mélanger avec précaution en faisant tourner le flacon, refroidir à la température ambiante et compléter au volume avec de l'eau. Diluer 20 mL de cette solution mère à 100 mL avec de l'acide sulfurique à 20 % pour préparer une solution à 0,1 mg/mL.

SOLUTION DE MOLYBDATE D'AMMONIUM à 1 % *m/v*. Dissoudre 1 g de molybdate d'ammonium tétrahydraté $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O]$ dans environ 50 mL d'eau tiède, refroidir et diluer à 100 mL.

SOLUTION DE SULFATE D'ALUMINIUM à 4 % *m/V*. Dissoudre 8 g du réactif anhydre (ou 11,8 g du réactif non anhydraté) dans environ 150 mL d'eau tiède, refroidir et diluer à 200 mL.

ACIDE CHLORHYDRIQUE 4 M. Diluer 342 mL d'acide chlorhydrique à 1 L de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE à 20 % *V/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 50 % *V/V*.

SULFURE D'HYDROGÈNE GAZEUX (cylindre).

SOLUTION DE LAVAGE DE SULFURE D'HYDROGÈNE. Acide chlorhydrique à 1 % saturé de sulfure d'hydrogène.

SOLUTION DE ROUGE DE MÉTHYLE (INDICATEUR COLORÉ) à 0,1 % *m/V* DANS L'ALCOOL ÉTHYLIQUE. Conserver dans un flacon compte-gouttes.

SOLUTION DE TRITON X-100 à 0,1 % *V/V*.

AZOTE (exempt d'oxygène).

COURBE D'ÉTALONNAGE

Dans une série de béchers de 400 mL, introduire à l'aide d'une burette des quantités croissantes convenables de la solution étalon d'étain à 0,1 mg/mL ou 0,5 mg/mL et diluer chaque solution à 50 mL avec de l'acide sulfurique à 20 %. Pour former le blanc, verser 50 mL d'acide sulfurique à 20 % dans un autre bécher. Diluer chaque solution à environ 150 mL avec de l'eau, chauffer presqu'au point d'ébullition et ajouter quelques gouttes de la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium à 50 % et ajouter quelques gouttes en excès (Remarque 1). Laisser déposer le précipité puis filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) et bien rincer le bécher, le papier et le précipité avec de l'eau chaude. Jeter le filtrat et les solutions de lavage. Placer le bécher dans lequel a eu lieu la précipitation, sous l'entonnoir, et dissoudre le précipité avec 50 mL d'une solution tiède d'acide chlorhydrique 4 M. Rincer deux fois le papier avec 6-8 mL d'eau chaude et le jeter. Transvaser les solutions obtenues dans des flacons volumétriques de 100 mL contenant 16 g de chlorure d'ammonium et agiter doucement jusqu'à la dissolution du sel. Tiédir les solutions à la température ambiante, ajouter 1 mL de solution de triton X-100 à 0,1 % et compléter au volume avec de l'eau.

Transvaser une quantité appropriée de la solution à plus faible teneur en étain dans la cuve polarographique, placer cette dernière dans un bain à température constante et faire barboter de l'azote dans la solution pour en chasser l'air dissous. Arrêter l'arrivée d'azote puis électrolyser la solution à l'électrode à gouttes de mercure sous une tension d'environ -0,1 à -0,8 V et mesurer la hauteur de la deuxième onde de l'étain (Remarque 2). Déterminer de la même façon la hauteur de l'onde du blanc et pour chacune des solution d'étain restantes et corriger la hauteur de l'onde obtenue pour chaque solution d'étain en soustrayant celle du blanc. Tracer la courbe en microgrammes d'étain en fonction de la hauteur de l'onde.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, on utilise un blanc de réactif parallèlement aux solutions de prise.

Placer 0,2-1 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à 10 mg environ d'étain (Remarque 3) dans un creuset en zirconium de 30 mL. Ajouter 1 g de carbonate de sodium et 7-8 g de peroxyde de sodium et bien mélanger. Faire fondre le mélange avec un chalumeau et garder le produit fondu au rouge pendant quelques minutes pour assurer la décomposition complète de la prise d'essai. Laisser refroidir le produit fondu, puis mettre le creuset et son contenu dans un bécher de 600 mL (couvert) contenant 100 mL d'eau. À la fin de la réaction, enlever le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau chaude puis faire bouillir la solution pendant environ 10 min pour en chasser le peroxyde résiduel. Ajouter 10 g d'acide tartrique, agiter pour dissoudre, puis neutraliser approximativement la solution avec de l'acide chlorhydrique concentré, ajouter un excès suffisant d'acide pour clarifier la solution. Ajouter

quelques gouttes de la solution de rouge de méthyle à 0,1 % (Remarques 4 et 5), neutraliser avec soin la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium à 50 % puis ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et 2 mL de la solution de molybdate d'ammonium à 1 % (Remarque 6) et diluer avec de l'eau à 450 mL environ. Faire barboter pendant 1 heure du sulfure d'hydrogène dans la solution obtenue, laisser déposer le précipité pendant 2 heures environ, puis filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 32 et pâte à papier) et bien laver le bécher, le papier et le précipité avec la solution de lavage au sulfure d'hydrogène. Jeter le filtrat et les solutions de lavage.

Placer le papier et le précipité dans le premier bécher couvrir celui-ci et ajouter 10 mL de chacun des acides nitrique, perchlorique et sulfurique concentrés. Chauffer à feu doux pour détruire le papier et la pâte, puis évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Si nécessaire, répéter le traitement aux acides nitrique et perchlorique et l'évaporation de la solution aux fumées d'acide perchlorique jusqu'à la destruction complète de toutes les matières organiques, et évaporer la solution jusqu'à environ 5 mL. Refroidir la solution, ajouter avec précaution 100 mL d'eau par petites portions et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. En présence de sulfate de plomb, refroidir la solution dans un bain de glace, filtrer (papier Whatman n° 42) dans un bécher de 400 mL et bien laver le bécher, le papier et le précipité à l'eau froide. Jeter le papier et le précipité.

Diluer le filtrat à environ 150 mL avec de l'eau et chauffer la solution presqu'au point d'ébullition. Ajouter quelques gouttes de la solution de rouge de méthyle à 0,1 % (Remarque 4) et 4 mL de la solution de sulfate d'aluminium à 4 % (Remarque 7) et procéder à la précipitation, à la filtration et à la dissolution du précipité mixte d'oxydes hydratés d'étain et d'aluminium, puis mesurer la hauteur de l'onde de l'étain tel qu'indiqué précédemment. Corriger la hauteur de l'onde obtenue pour la solution de prise en soustrayant la hauteur de l'onde obtenue pour le blanc et déterminer la teneur en étain de la solution de prise à l'aide de la courbe d'étalonnage.

REMARQUES

1. Éviter d'ajouter un grand excès d'hydroxyde d'ammonium, car les oxydes hydratés d'étain et d'aluminium sont partiellement solubles en solution modérément ammoniacale (3).
2. L'étain stannique est réduit en deux étapes, dans un milieu acide chlorhydrique 2 M-chlorure d'ammonium 3 M, mais seule la seconde étape, correspondant à la réduction de l'ion chlorostannate en métal, sous une tension approximative de -0,6 V par rapport à l'électrode au calomel saturé (SCE), convient pour le dosage de l'étain. Le potentiel de demi-onde de la première onde de l'étain, correspondant à la réduction de l'ion hexachlorostannate en ion chlorostannate est d'environ 0,25 V par rapport à SCE (2).
3. Il n'est pas recommandé d'utiliser des prises d'essai contenant plus de 10 mg environ d'étain, car l'état vaseux du précipité de sulfure d'étain rend la filtration et le lavage difficiles (6).
4. Si la solution contient une quantité appréciable d'ions colorés (cuivre, nickel ou chrome par exemple), on peut utiliser un papier tournesol comme indicateur lors de la neutralisation.
5. Le trioxyde de tungstène hydraté, insoluble, éventuellement présent à ce stade, peut être dissous par addition d'un excès d'hydroxyde d'ammonium et chauffage doux de la solution. L'hydroxyde d'ammonium en excès devrait être ensuite neutralisé par l'acide chlorhydrique concentré.
6. On peut négliger l'addition de la solution de molybdate d'ammonium si la prise d'essai contient au moins 10 mg environ de molybdène.
7. Bien qu'on ajoute l'aluminium essentiellement pour la co-précipitation et la séparation subséquente de l'étain sous forme d'oxyde hydraté, il constitue également une matrice d'oxyde hydraté qui facilite la dissolution de l'oxyde stannique hydraté dans l'acide chlorhydrique dilué et tiède (1). En l'absence de cette matrice une certaine quantité d'étain peut être retenue dans les fibres du papier filtre (6).

AUTRES APPLICATIONS

Avec des modifications dans le mode de décomposition, cette méthode peut être utilisée pour le dosage de l'étain dans les aciers (1).

RÉFÉRENCES

1. Faye, G.H. et McMaster, C.H. "A polarographic determination of tin in steel"; Mineral Sciences Division Research Report MD 144; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1953.

2. Lingane, J.J. "Polarographic behaviour of chloro and bromo complexes of stannic tin"; J Am Chem Soc 67:919-922; 1945.

3. Godar, E.M. et Alexander, O.R. "Polarographic determination of tin in foods and biological materials"; Ind Eng Chem Anal Ed 18:681-634; 1946.

4. Love, D.L. et Sun, S.C. "Polarographic determination of tin in ores"; Anal Chem 27:1557-1559; 1955.

5. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 49-58; 1938.

6. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 287-288, 295; 1953.

DOSAGE DU TITANE DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT

PRINCIPE

Cette méthode (1) qui est une variante de celle qui a été mise au point par Hitchen (2) implique la séparation de certains éléments de la matrice d'avec le titane par électrolyse sur cathode de mercure et par volatilisation, et si nécessaire du titane par précipitation sous forme d'oxyde hydraté. Le titane est ensuite dosé par polarographie dans une solution électrolyte support d'acétate d'ammonium 0,5 M - acide acétique 0,1 M - acide éthylènediaminetétracétique (EDTA).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par fusion avec du pyrosulfate de potassium et le produit de fusion est dissous dans de l'acide sulfurique dilué. Le fer et les autres éléments sont ensuite éliminés par électrolyse sur cathode de mercure et l'arsenic ainsi que l'antimoine sont éliminés par volatilisation sous forme de bromures à partir d'un milieu d'acide sulfurique. À moins que l'échantillon ne renferme de l'uranium ou du vanadium, on dose le titane de la solution résultante. Si ces éléments sont présents le titane est séparé d'eux par précipitation sous forme d'oxyde hydraté à partir d'un milieu ammoniacal contenant du carbonate d'ammonium et le précipité est dissous dans de l'acide sulfurique dilué.

INTERFÉRENCES

Dans un milieu d'acétate d'ammonium acide acétique-EDTA dilué, le cuivre (II), l'uranium (VI), l'étain (II), l'étain (IV), l'antimoine (V) et le fer (III) interfèrent dans le dosage du titane car ils produisent des ondes qui se trouvent au voisinage de celle du titane ou la précèdent. Les potentiels de demi-onde de ces éléments dans cet électrolyte sont respectivement -0,43; -0,5; -0,35; -0,2 à 1,0 et -0,3 V par rapport à l'électrode en calomel saturé. Le chrome (VI), le vanadium (V), l'argent et le mercure sont réduit à 0 V et peuvent interférer si les quantités de chacun d'entre eux présentes dans l'échantillon dépassent la teneur en titane. Une forte concentration de sulfate, supérieure à 0,7 M, interfère car il se forme deux ondes de titane. La première est due au complexe d'EDTA et la seconde au complexe de sulfate. Cette interférence peut facilement être évitée en éliminant l'excès d'acide sulfurique par évaporation (1,2).

On évite l'interférence due au cuivre, à l'étain, au chrome, à l'argent, au mercure et au fer en les séparant ainsi que divers autres éléments qui peuvent être présents (cobalt, nickel, cadmium, zinc et bismuth) par électrolyse sur une cathode de mercure dans un milieu d'acide sulfurique dilué (1,3). On évite l'interférence due à l'antimoine en le volatilisant (ainsi que l'arsenic) sous forme de bromure à partir d'un milieu d'acide bromidrique-acide sulfurique. On évite l'interférence due à l'uranium (VI) et au vanadium (V) en séparant le titane de ces éléments par précipitation sous forme d'oxyde hydraté avec l'hydroxyde d'ammonium à partir d'un milieu de carbonate d'ammonium (1).

L'arsenic (III), le calcium, le cobalt (II), le cérium (IV), le magnésium, le manganèse (II), le manganèse (VII), le nickel, le thorium, le zinc et le zirconium n'interfèrent pas car ils ne sont pas réduits dans des milieux faiblement acides d'acétate-EDTA. L'arsenic (V), le bismuth, le cadmium, le chrome (III), le molybdène (VI), le niobium (V) et le plomb n'interfèrent pas non plus car ils sont réduits à des potentiels considérablement plus négatifs que le titane, c'est-à-dire respectivement -0,9 à -1,5; -0,71; -1,3; -0,83; -0,85 et -1,2 V (2).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant de 1 à 10 % environ de titane, mais les matières qui en renferment plus de concentrations peuvent aussi être analysées avec une précision suffisante.

APPAREILLAGE

CATHODE DE MERCURE.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE TITANE à 1 mg/mL. Dissoudre 0,3336 g de dioxyde de titane pur en le chauffant dans un Erlenmeyer de 125 mL avec 10 g de sulfate d'ammonium et 30 mL d'acide sulfurique concentré. Laisser refroidir la solution et en lavant l'Erlenmeyer avec de l'acide sulfurique à 5 %, transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 200 mL contenant environ 125 mL d'eau. Diluer la solution à environ 195 mL avec de l'acide sulfurique à 5 %, puis laisser refroidir à la température ambiante et diluer au volume avec la même solution acide.

SOLUTION D'EDTA, SEL DISODIUM 0,2 M. Dissoudre 74,5 g d'acide dihydraté éthylènediaminetétracétique disodium dans de l'eau et diluer la solution à 1 L.

ACIDE ACÉTIQUE 1 M. Diluer 57 mL d'acide acétique concentré à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION D'ACÉTATE D'AMMONIUM 5 M. Dissoudre 385 g du réactif dans de l'eau et diluer la solution à 1 L.

ACIDE SULFURIQUE à 50 %, 10 % et 5 % *V/V*.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 5 % *m/V*.

SOLUTION DE CARBONATE D'AMMONIUM saturée.

SOLUTION D'HYDROXYDE D'AMMONIUM-CARBONATE D'AMMONIUM à respectivement 1 % *V/V* et *m/V*.

AZOTE (exempt d'oxygène).

COURBE D'ÉTALONNAGE

Dans un nombre approprié de béchers de 150 mL, transvaser 10 mL d'acide sulfurique à 50 %; puis à l'aide d'une burette ajouter des portions variables appropriées de la solution jusqu'à ce que le résidu soit juste humide (Remarque 2) et qu'il reste moins de 1 mL d'acide sulfurique. Faire refroidir les solutions, puis ajouter 50 mL de solution d'EDTA 0,2 M et faire bouillir les solutions à feu doux pendant 2 ou 3 min (Remarque 3). Laisser refroidir les solutions à la température ambiante et ajouter des portions de 10 mL de solutions d'acétate d'ammonium 5 M et d'acide acétique 1 M. Diluer les solutions à environ 80 mL avec de l'eau, puis à l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH de chaque solution à 5,0 $\pm$ 0,1 (Remarque 4) avec la solution d'hydroxyde de sodium à 5 % et de l'acide sulfurique à 5 % selon les besoins. Transvaser les solutions résultantes dans des flacons volumétriques de 100 mL et les diluer au volume avec de l'eau.

Verser une portion convenable de la solution à plus faible teneur en titane dans la cuve polarographique, placer la cuve dans un bain à température constante et faire barboter de l'azote dans la solution pour éliminer l'air dissous. Arrêter le barbotage, puis électrolyser la solution à l'électrode de mercure entre 0 et 1,0 V et mesurer la hauteur de l'onde de titane résultante (Remarques 5 et 6). Mesurer de la même façon la hauteur de l'onde pour chacune des solutions de titane restantes et tracer la courbe de la teneur en titane en milligrammes par rapport à la hauteur d'onde.

MODES OPÉRATOIRES

En l'absence d'uranium ou de vanadium

Selon la teneur prévue en titane, placer 0,5 à 1 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en Vitréosil de 50 mL. Ajouter 10 g environ de pyrosulfate de potassium, bien mélanger et avec précaution (pour éviter les éclaboussures) faire fondre le mélange au-dessus d'une flamme libre pendant 15-20 min. Laisser refroidir le creuset, puis le placer dans un bécher de 400 mL couvert contenant 100 mL d'acide sulfurique à 10 % et chauffer doucement pour dissoudre le produit de fusion. Enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'acide sulfurique à 5 % (Remarque 7), puis filtrer (papier Whatman n° 40) la solution, si nécessaire, dans une cuve à cathode de mercure et bien laver le bécher, le papier et le résidu avec de l'acide sulfurique à 5 %. Électrolyser la solution résultante pendant 1 heure à

environ 10 A, puis filtrer (papier Whatman n° 541) l'électrolyte dans un bécher de 500 mL et laver la cuve à cathode et le papier avec de l'acide sulfurique à 5 %. Jeter le papier. Faire évaporer le filtrat (Remarque 8) aux fumées d'anhydride sulfurique, puis laisser refroidir la solution à la température ambiante, ajouter 10 mL d'acide bromhydrique concentré et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir la solution et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Ajouter une portion supplémentaire de 10 mL d'acide bromhydrique et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour s'assurer de l'élimination complète de l'antimoine. Refroidir la solution, ajouter 25 mL environ d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Refroidir la solution à la température ambiante, la transvaser dans un flacon volumétrique de 200 mL, et la diluer au volume avec de l'eau.

Transvaser une partie aliquote convenable (jusqu'à 100 mL) de la solution résultante contenant au moins 5 mg de titane (Remarque 1) dans un bécher de 150 mL, puis procéder à l'élimination de l'acide sulfurique en excès par évaporation, à la dissolution des sels de titane avec la solution ci-dessus. Doser le titane de la partie aliquote en se référant à la courbe d'étalonnage.

En présence d'uranium ou de vanadium

Après la séparation sur cathode de mercure et, si nécessaire, l'élimination de l'antimoine en le volatilisant sous forme de bromure comme décrit ci-dessus, neutraliser la solution approximativement avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré et ajouter 5 mL en excès. Ajouter 15 mL de solution de carbonate d'ammonium saturée et bouillir la solution pendant quelques minutes pour coaguler le précipité. Filtrer (papier Whatman n° 40) la solution et bien laver le bécher, le papier et le précipité avec la solution d'hydroxyde d'ammonium à 1 %-carbonate d'ammonium à 1 %. Jeter le filtrat et les solutions de lavage.

Placer le papier contenant le précipité dans le bécher dans lequel la précipitation a été effectuée et ajouter 20 mL d'acide nitrique concentré et 15 mL d'acide sulfurique à 50 %. Couvrir le bécher et évaporer la solution aux fumées d'annydride sulfurique pour détruire le papier filtre. Ajouter environ 0,5 mL d'acide perchlorique concentré à la solution chaude et chauffer la solution jusqu'à ce qu'elle devienne jaune pâle. Refroidir la solution à la température ambiante, puis enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'aux fumées denses d'anhydride sulfurique. Refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer à nouveau la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour s'assurer de l'élimination complète de l'acide perchlorique. Refroidir la solution, ajouter 25 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Refroidir la solution résultante à la température ambiante, la transvaser dans un flacon volumétrique de 200 mL et la diluer au volume avec de l'eau. Transvaser une partie aliquote convenable de la solution (Remarque 1) dans un bécher de 150 mL et procéder à l'élimination de l'acide sulfurique en excès et au dosage du titane comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. Une quantité de 5 à 25 mg de titane convient généralement très bien à l'analyse (1,2).
2. On ne devrait pas évaporer les solutions de titane dans l'acide sulfurique ou d'autres acides à sec ou presqu'à sec, ce qui donnerait un résultat faible pour le titane du fait que les sels résultants ne sont pas faciles à redissoudre (4).
3. La solution doit être bouillie pour s'assurer de la complexation complète du titane par l'EDTA, le complexe se formant lentement à la température ambiante. Le complexe est stable pendant au moins quatre jours (2).
4. Le potentiel de demi-onde du titane varie linéairement avec le pH de la solution mais la hauteur de l'onde demeure constante pour un pH allant d'environ 3,5 à 6,5. Cependant, on recommande un pH d'environ 5 pour s'assurer que l'EDTA reste dans la solution. Si le pH de la solution est inférieur à 3,5 une partie de l'EDTA peut précipiter, ce qui peut entraîner une insuffisance d'EDTA pour complexer tout le titane (2).

5. Le potentiel de demi-onde du titane à pH 5 devrait être égal à 0,01 à -0,46 V près, par rapport à l'électrode de calomel saturé (1,2).
6. L'intensité de diffusion se calcule en soustrayant l'intensité résiduelle moyenne (en micro-ampères) mesurée à -0,25 V de l'intensité limite moyenne mesurée à -0,70 V. Il n'est pas nécessaire d'utiliser un suppresseur de maximum.
7. Si l'on soupçonne la présence d'une quantité suffisante de résidu pouvant contenir des silicates renfermant du titane, procéder comme suit (5):

   Filtrer (papier Whatman n° 40) la solution dans un bécher de 400 mL, puis en utilisant de l'acide sulfurique à 5 % pour laver le bécher, transférer le résidu quantitativement sur le papier filtre. Laver le papier et le résidu avec la même solution acide puis placer le papier dans un creuset en platine de 30 mL. Brûler le papier à basse température et calciner le résidu à environ 600°C. Refroidir le creuset et ajouter 4 mL d'acide sulfurique à 50 % et des portions de 3 mL d'acides nitrique et fluorhydrique concentrés. Chauffer à feu doux pour décomposer le résidu, puis évaporer la solution jusqu'aux fumées denses d'anhydride sulfurique. Refroidir la solution, rincer les parois du creuset avec de l'eau et évaporer la solution à sec. Faire fondre le résidu avec une petite quantité de pyrosulfate de potassium et dissoudre le produit de fusion en le chauffant à feu doux avec environ 15 mL d'acide sulfurique à 5 %. Ajouter la solution résultante au filtrat initial et procéder comme décrit.
8. S'il n'y a pas d'antimoine, on peut ne pas procéder au traitement suivant de la solution à l'acide bromhydrique. Dans ce cas, évaporer la solution à environ 150 mL, la transvaser dans un flacon volumétrique de 200 mL et procéder comme décrit.

CALCUL

$\% TiO_2 = 1,668 \times \% Ti$

RÉFÉRENCES

1. Hunt, G.A., Guest, R.J., Ingles, J.C., Hitchen, A. et Barkley, D.J. "A manual of analytical methods used by the Canadian mining industry" (Part 2); Extraction Metallurgy Division Report EMI 74-14; Direction des Mines, Énergie Mines et Ressources Canada; 214-217; 1974.

2. Hitchen, A. "The polarographic determination of titanium: application to the analysis of lead zirconate-lead titanate electronic ceramics"; Extraction Metallurgy Division Bulletin TB 152; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1972.

3. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 94-95; 1938.

4. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 577; 1953.

5. Scott, W.W. et Furman, N.H. "Standard methods of chemical analysis" (5th ed); London, The Technical Press; 1:995; 1939.

DOSAGE DU ZINC DANS LES CONCENTRÉS DE SULFURE DE ZINC (MÉTHODE DE CONTRÔLE RAPIDE)

PRINCIPE

Le zinc est dosé par polarographie dans un électrolyte support d'hydroxyde d'ammonium 1 M-chlorure d'ammonium 0,5 M en présence de Triton X-100 comme suppresseur de "maxima" (1).

GÉNÉRALITÉS

La prise d'essai est attaquée par les acides chlorhydrique, nitrique, perchlorique et la solution est évaporée jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. On dose le zinc de la solution finale.

INTERFÉRENCES

Le cuivre, le cadmium et le nickel donnent dans un milieu ammoniacal de chlorure d'ammonium des ondes qui précèdent celle de la réduction du zinc (2), mais aucun de ces éléments n'interfère normalement dans la présente méthode puisqu'ils ne se retrouvent ordinairement qu'en faibles quantités dans les concentrés sulfurés de zinc. Le fer (III) ne crée pas d'interférence, car il est précipité sous forme d'oxyde hydraté dans l'électrolyte support utilisé pour le dosage du zinc.

CHAMP D'APPLICATION

S'il n'est pas nécessaire d'avoir une grande précision, la méthode s'applique aux dosages courants de concentrés de sulfure renfermant de 50 à 60 % de zinc.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE ZINC à 0,5 mg/mL. Dissoudre 0,5000 g de zinc métallique pur dans 50 mL d'acide chlorhydrique à 20 % et diluer à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION D'HYDROXYDE D'AMMONIUM-CHLORURE D'AMMONIUM à 2 M et 1 M respectivement. Dissoudre 53,5 g de chlorure d'ammonium dans environ 500 mL d'eau, ajouter 133 mL d'hydroxyde d'ammonium concentrée et diluer à 1 L avec de l'eau. Conserver dans un flacon en plastique.

SOLUTION DE TRITON X-100 à 0,1 % *v/v*.

AZOTE (exempt d'oxygène).

COURBE D'ÉTALONNAGE

Dans une série de flacons volumétriques de 100 mL, introduire 50 mL de la solution d'hydroxyde d'ammonium 2 M-chlorure d'ammonium 1 M et 1 mL de la solution de triton X-100 à 0,1 %; puis à l'aide d'une burette ajouter des quantités croissantes convenables de la solution étalon de zinc à 0,5 mg/mL. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Transvaser dans la cuve polarographique une quantité appropriée de la solution à plus faible teneur en zinc, mettre la cuve dans un bain à température constante et faire barboter de l'azote dans la solution pour chasser l'air dissous. Arrêter l'arrivée d'azote puis électrolyser la solution à l'électrode à gouttes de mercure sous une tension d'environ -1,0 à -1,65 V puis mesurer la hauteur de l'onde du zinc (Remarques 1 et 2). Déterminer de la même façon la hauteur de l'onde de chacune des autres solutions de zinc puis tracer la courbe de microgrammes du zinc en fonction de la hauteur de l'onde.

MODE OPÉRATOIRE

Placer 0,25 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 250 mL, et ajouter 5 mL d'acide chlornydrique concentré et 2 mL d'acide nitrique concentré. Couvrir le bécher et chauffer à feu doux jusqu'à décomposition complète des minéraux sulfurés. Enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec une petite quantité d'eau, ajouter 3 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique pour volatiliser le soufre élémentaire. Refroidir, ajouter environ 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Refroidir la solution à la température ambiante, transvaser dans un flacon volumétrique de 250 mL puis compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Transvaser une partie aliquote de 10 mL dans un flacon volumétrique de 100 mL, ajouter 50 mL de la solution d'hydroxyde d'ammonium 2 M-d'ammonium 1 M et 1 mL de solution de triton X-100 à 0,1 %. Compléter au trait de jauge avec de l'eau, mélanger et mesurer la hauteur de l'onde du zinc tel qu'indiqué précédemment. Déterminer la concentration en zinc de la partie aliquote à l'aide de la courbe d'étalonnage.

REMARQUES

1. Le zinc est réduit à -1,32 V par rapport à l'électrode au calomel (1) saturé.
2. Pour un travail de contrôle rapide où il importe d'aller vite, il peut être avantageux d'utiliser un instrument à grande vitesse de polarisation (par exemple un polarographe à rayons cathodiques). On peut aussi déterminer relativement vite la hauteur de l'onde du zinc avec un polarographe manuel en enregistrant deux points uniquement, le premier sur la partie de la courbe correspondant au courant résiduel, le second sur le palier du courant de diffusion (1).

RÉFÉRENCES

1. McMaster, C.H. "The application of polarography as a rapid control method in the determination of zinc in zinc concentrates"; Mineral Sciences Division Report IR 63-53; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1963.

2. Kolthoff, I.M. et Lingane, J.J. "Polarography" (2nd ed); New York, Interscience; 503-505, 582, 605; 1952.

PARTIE V

MÉTHODES GRAVIMÉTRIQUES

DOSAGE DE L'ALUMINIUM DANS LES ROCHES ET LES MINÉRAUX SILICATÉS RÉFRACTAIRES ET SOLUBLES DANS LES ACIDES, DANS LES ROCHES CARBONATÉES, DANS L'ARGILE ET LE SCHISTE ARGILEUX PAR PRÉCIPITATION À L'HYDROXYDE D'AMMONIUM

PRINCIPE

On effectue l'analyse par pesée de l'aluminium sous forme d'oxyde après précipitation sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium dans un milieu de chlorure d'ammonium approximativement neutre (pH 6,5 - 7,5) (1), en ayant au préalable séparé le fer et les autres éléments matriciels d'avec l'aluminium par extraction de leurs complexes au cupferron.

GÉNÉRALITÉS

Les roches et les minéraux silicatés solubles dans les acides, l'argile et le schiste argileux sont décomposés par les acides fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique et la solution est évaporée jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique pour éliminer la silice et l'acide fluorhydrique en excès. Les matières insolubles éventuellement présentes sont séparées par filtration puis calcinées et fondues avec du carbonate de sodium. Le produit fondu est dissous dans le filtrat initial. Le fer et le titane sont séparés de l'aluminium par extraction de leurs complexes au cupferron par le chloroforme à partir d'un milieu d'acide sulfurique à 10 %. L'aluminium contenu dans la phase aqueuse est en dernier lieu précipité deux fois sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium et séparé du calcium, du magnésium et des autres éléments par filtration. Le précipité est ensuite calciné et pesé.

Les roches et les minéraux silicatés réfractaires sont décomposés par fusion avec le carbonate de sodium et le produit fondu est dissous dans l'acide sulfurique dilué. La silice est éliminée par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium, alors que l'aluminium, le fer et le titane sont précipités deux fois par l'hydroxyde d'ammonium sous forme d'oxydes hydratés (R_2O_3) et séparés par filtration d'avec les sels de sodium et des autres éléments mentionnés précédemment. Après dissolution du précipité, le fer et le titane sont séparés par extraction et l'aluminium est précipité et dosé tel qu'indiqué précédemment.

Alternativement, après séparation de la silice par double déshydratation avec l'acide perchlorique tel qu'indiqué dans la méthode gravimétrique classique de dosage de la silice (mode opératoire C et D, p.369, Remarques 27 et 31), il serait possible de doser l'aluminium dans les substances susmentionnées et dans les roches carbonatées par la méthode décrite dans le cas des matières réfractaires après récupération de l'aluminium occlus d'avec le résidu de la séparation de la silice par l'acide fluorhydrique.

INTERFÉRENCES

Divers éléments interfèrent dans le dosage de l'aluminium par précipitation à l'état d'oxyde hydraté parce qu'ils forment des oxydes hydratés insolubles fer (III), titane, zirconium, niobium, tantale, bismuth, chrome (III), béryllium, plomb et étain, ou parce qu'ils sont occlus par le précipité gélatineux (vanadium, silice, phosphate, molybdène, tungstène, arsenic, antimoine, cuivre, zinc, cobalt, nickel, cadmium, argent, or et métaux du groupe du platine) (1-4). Les phosphates, s'ils dépassent la quantité stoechiométrique de la réaction avec l'aluminium, les carbonates et les arséniates réagissent avec le calcium et le magnésium pour former des composés insolubles qui contaminent le précipité (1,3). Les fluorures empêchent la précipitation complète de l'aluminium par l'hydroxyde d'ammonium, car ils forment avec l'aluminium un composé fluoré stable (5).

Les fluorures éventuellement présents dans la prise ou l'acide fluorhydrique employé pour la décomposition sont éliminés par évaporation répétée de la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. On évite la co-précipitation ou l'occlusion du fer, du titane, du vanadium, du zirconium, de l'étain et du molybdène en séparant ces éléments de l'aluminium par

extraction au chloroforme de leurs complexes de cupferron. L'interférence d'importantes quantités de différents éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic (cuivre, argent, arsenic (III), antimoine, or, bismuth, cadmium, molybdène, platine, palladium et étain par exemple) peut être éliminée en séparant ces éléments de l'aluminium par précipitation au sulfure d'hydrogène dans un milieu d'acide sulfurique à environ 0,3 M (1,3,6).

On empêche la co-précipitation du calcium et du magnésium sous forme d'oxydes hydratés ou de carbonates insolubles respectivement par précipitation de l'aluminium à partir d'un milieu de chlorure d'ammonium et par l'emploi d'hydroxyde d'ammonium exempt de carbonates. On peut empêcher la co-précipitation du chrome (III) sous forme d'oxyde hydraté en l'oxydant à l'état hexavalent par évaporation en présence d'acide perchlorique; le chrome (VI) ne forme pas d'oxyde hydraté avec l'hydroxyde d'ammonium (1).

Une seconde précipitation de l'aluminium après dissolution du précipité initial dans l'acide chlorhydrique dilué élimine les erreurs positives dues au calcium, au magnésium, au manganèse, au cobalt, au nickel, au sodium, et au potassium occlus en petites quantités dans le précipité initial (1).

On peut éviter la contamination du précipité d'aluminium par des excès de phosphates de calcium et de magnésium par l'addition, avant la précipitation de l'aluminium, d'un excès de fer (III) pour occlure les phosphates, ou par la double précipitation des oxydes hydratés mixtes de fer et d'aluminium, suivie de la dissolution du précipité, de la séparation du fer de l'aluminium par extraction au chloroforme du complexe de cupferron et d'une nouvelle précipitation de l'aluminium (7). Les phosphates conduisent à des résultats élevés pour le dosage de l'aluminium, car suivant la teneur en aluminium, ils sont totalement ou partiellement occlus par le précipité d'aluminium et ensuite transformés en pentoxydes durant la calcination du précipité (1,3,6). On peut prévenir l'erreur positive due aux phosphates en faisant fondre le résidu calciné avec du carbonate de sodium, en déterminant sa teneur en pentoxyde de phosphore par spectrophotométrie et en soustrayant la quantité obtenue de la masse du résidu calciné.

Si la silice a été séparée par déshydratation acide, le résidu calciné est habituellement contaminé par une petite quantité de silice. L'erreur positive due à la silice peut être éliminée en traitant le résidu calciné par les acides fluorhydrique et sulfurique et en évaporant à sec pour volatiliser le silicium sous forme de tétrafluorure, en calcinant de nouveau et en déterminant la masse du résidu (1).

Les techniques de séparation décrites ne permettent pas de séparer le béryllium de l'aluminium, et cet élément conduit à des résultats élevés dans le dosage de l'aluminium. Le niobium, le tantale, l'uranium, le thorium, le gallium, l'indium et les terres rares interfèrent également (2,5).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons contenant environ 0,1 % ou plus d'aluminium.

RÉACTIFS

SOLUTION DE CUPFERRON à 9 % *m/V*. Préparer une solution fraîche selon les besoins et filtrer si nécessaire.

SOLUTION DE ROUGE DE MÉTHYLE (INDICATEUR) à 0,1 % *m/V* dans l'alcool éthylique. Conserver dans un flacon compte-gouttes.

HYDROXYDE D'AMMONIUM (exempt de carbonates). Si l'on ne dispose pas d'un produit commercial exempt de carbonates, on peut préparer une solution pure (environ 15 M) en saturant d'ammoniac de l'eau fraîchement bouillie et refroidie.

SOLUTION DE FER à 1 % *m/V*. Dissoudre 1 g de fer de grande pureté (exempt d'aluminium) dans 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, ajouter quelques gouttes d'acide nitrique concentré pour oxyder le fer ferreux éventuellement présent et diluer la solution à 100 mL avec de l'eau.

HYDROXYDE D'AMMONIUM (exempt de carbonates) à 20 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 % et à 2 % *V/V*.

SOLUTION DE CHLORURE D'AMMONIUM à 2 % *m/V*. Dissoudre 20 g du réactif dans environ 300 mL d'eau, ajouter 3 gouttes d'hydroxyde d'ammonium concentré exempt de carbonates et diluer à 1 L avec de l'eau.

SULFURE D'HYDROGÈNE (cylindre).

SOLUTION DE LAVAGE DE SULFURE D'HYDROGÈNE. Acide sulfurique à 1 % saturé de sulfure d'hydrogène.

CHLOROFORME. Qualité Reagent A.C.S.

MODE OPÉRATOIRES

Dans ces mode opératoires, on utilise un blanc de réactif parallèlement aux solutions si la teneur présumée en aluminium est d'environ 5 % à cône rouge.

A - Roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, argile et schiste

Placer dans une capsule de 100 mL en platine ou dans un bécher en Téflon de 250 mL, 0,5 à 1 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 1) contenant jusqu'à environ 100 mg d'aluminium. Humecter avec environ 5 mL d'eau et ajouter 15 mL d'acide fluorhydrique concentré. Traiter le mélange par digestion à la température ambiante pendant 30 min environ, puis ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et 15 mL d'acide sulfurique à 50 % et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique (Remarque 2). Refroidir, ajouter des volumes de 10 mL d'eau, d'acide fluorhydrique concentré et d'acide chlorhydrique concentré et évaporer de nouveau la solution jusqu'aux fumées. Répéter au besoin l'addition d'eau et d'acides fluorhydrique et chlorhydrique concentrés et l'évaporation jusqu'aux fumées, jusqu'à la décomposition complète de l'échantillon. Refroidir, rincer les parois de la capsule avec de l'eau. Évaporer la solution jusqu'aux fumées, puis répéter deux fois encore les opérations de lavage et d'évaporation pour assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique. Refroidir, ajouter environ 40 mL d'eau et chauffer à feu doux jusqu'à ce que la solution devienne claire (Remarques 3 à 5).

Transvaser la solution obtenue dans un bécher de 250 mL et ajouter si nécessaire suffisamment d'acide sulfurique à 50 % pour en assurer une présence équivalente à environ 10 mL d'acide concentré. Diluer à 80 mL environ avec de l'eau et refroidir la solution à environ 10°C dans un bain de glace, puis transvaser dans un entonnoir à décantation de 250 mL et diluer à environ 100 mL avec de l'eau froide. Ajouter suffisamment de solution froide de cupferron à 9 % (Remarque 6) pour précipiter le fer, le titane, le vanadium, le molybdène et le zirconium qui peuvent être présents, et bien mélanger. Boucher et extraire les cupferrates par agitation répétée, pendant 1 min chaque fois, avec deux portions de 30 mL, puis au moins trois fractions de 15 mL de chloroforme jusqu'à la décoloration de la phase organique. Jeter chaque extrait.

Recueillir la phase aqueuse dans un bécher de 400 mL, chauffer à feu doux pour chasser le chloroforme résiduel, puis réduire le volume à environ 50 mL par évaporation. Couvrir le bécher, ajouter des volumes de 10 mL d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés et 3 mL d'acide perchlorique concentré. Faire bouillir la solution pendant 20-30 min pour détruire les matières organiques, puis évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. S'il subsiste des matières organiques, répéter le traitement par les acides perchlorique, nitrique et chlorhydrique, puis évaporer la solution à environ 5 mL (Remarque 7). Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pour dissoudre les sels et, si nécessaire, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) dans un bécher de 400 mL pour éliminer la silice (Remarque 8) ou le sulfate de baryum. Bien laver le bécher, le papier et le résidu avec une solution tiède d'acide chlorhydrique à 2 % puis à l'eau tiède. Jeter le papier et le résidu.

Diluer la solution obtenue à environ 200 mL avec de l'eau (Remarque 9) et ajouter quelques gouttes de solution de rouge de méthyle à 0,1 %. Neutraliser approximativement la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré exempt de carbonates (Remarque 10) et ajouter quelques gouttes en excès. Porter la solution à ébullition, ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à 50 % jusqu'à ce que la solution vire au rose pâle, puis ajouter goutte à goutte de l'hydroxyde d'ammonium à 20 % exempt de carbonates jusqu'à l'obtention d'une teinte jaune serin nette (Remarque 11). Faire bouillir la solution pendant environ 30 s pour coaguler le précipité d'oxyde d'aluminium hydraté obtenu. Laisser déposer le précipité pendant environ 1 min, puis filtrer immédiatement (Remarque 12) la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 800 mL et laver le bécher 2 fois et le papier et le précipité 2 ou 3 fois avec la solution chaude de chlorure d'ammonium à 2 % (Remarque 13).

À l'aide d'un jet d'eau chaude, transférer avec précaution le précipité dans le bécher où a été effectuée la précipitation, ajouter 7 mL d'acide chlorhydrique concentré et chauffer à feu doux pour dissoudre le précipité. Diluer la solution à environ 150 mL avec de l'eau et précipiter de nouveau l'aluminium tel qu'indiqué précédemment. Filtrer la solution sur le papier filtre initial et recueillir le nouveau filtrat dans le bécher contenant le filtrat initial. Transférer quantitativement le précipité sur le papier filtre et laver 8 fois le papier et le précipité avec la solution chaude de chlorure d'ammonium à 2 % (Remarques 14-16).

Placer le papier et le précipité dans un creuset taré de 30 mL en aluminium (Remarque 17) et faire brûler le papier à basse température dans un four à moufle. Calciner le précipité à 1 200°C (Remarque 18) pendant 1 h, refroidir dans un dessiccateur et peser (Remarque 19). Répéter la calcination et la pesée jusqu'à l'obtention d'une masse constante et corriger le résultat obtenu pour la prise d'essai en soustrayant celui du blanc de réactifs.

B - Roches et minéraux silicatés réfractaires

Placer dans un creuset en platine de 30 mL 0,5 à 1 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 20) contenant jusqu'à environ 100 mg d'aluminium et calciner à 800-900°C dans un four à moufle pendant 30 min environ (Remarque 21). Laisser refroidir le creuset, ajouter un excès de cinq fois la masse de carbonate de sodium, bien mélanger et couvrir le mélange avec 0,5 à 1 g de carbonate de sodium. Placer un couvercle en platine sur le creuset, chauffer à basse température pendant 5-10 min, puis faire fondre le mélange à 900-1 000°C pendant 30 min environ. Enlever le couvercle, tourner le creuset pour étaler la masse en fusion en couche mince sur sa paroi intérieure et laisser refroidir le creuset et son contenu. Placer le creuset et le couvercle dans un bécher de 400 mL en Téflon (couvert) contenant environ 30 mL d'eau et ajouter par petites portions 30 mL d'acide sulfurique à 50 %. À la dissolution complète du produit fondu, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés à l'eau chaude. Ajouter 10 mL d'acide fluorhydrique concentré et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Évaporer de nouveau la solution jusqu'aux fumées, puis répéter deux nouvelles fois les opérations de lavage et d'évaporation pour assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique. Évaporer la solution obtenue à 5 mL environ ou jusqu'au début de la cristallisation des sels de sodium, refroidir, ajouter 50 mL d'eau et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels (Remarque 3).

Transvaser la solution dans un bécher en pyrex de 400 mL, diluer à environ 200 mL avec de l'eau et précipiter deux fois, les oxydes hydratés mixtes (R_2O_3) d'aluminium, de fer et d'autres éléments éventuellement présents (titane et zirconium), avec de l'hydroxyde d'ammonium tel qu'indiqué au mode opératoire A (Remarques 14, 15, 22 et 23).

Placer le papier et le précipité (Remarque 24) dans le bécher où la précipitation a été effectuée, mettre le bécher sous l'entonnoir et

rincer ce dernier avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 %. Ajouter 40 mL d'acide sulfurique à 50 %, 5 mL d'acide perchlorique concentré, et des volumes de 10 mL d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés et triturer le papier avec un agitateur. Couvrir le bécher et faire bouillir la solution pendant 20-30 min pour décomposer le papier et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec une petite quantité d'eau, ajouter des volumes de 5 mL d'acides perchlorique, nitrique et chlorhydrique concentrés, évaporer de nouveau la solution jusqu'aux fumées et continuer le traitement par les acides perchlorique, nitrique et chlorhydrique et l'évaporation aux fumées jusqu'à la destruction complète du papier filtre et la disparition de la couleur jaune due aux substances carbonées. Enlever le couvercle, réduire le volume de la solution par évaporation à environ 10 mL, refroidir et ajouter 40 mL d'eau. Si nécessaire, chauffer à feu doux pour clarifier la solution et la diluer à environ 80 mL avec de l'eau. Refroidir la solution à 10°C dans un bain de glace, la transvaser dans un entonnoir à décantation de 250 mL, la diluer à environ 100 mL avec de l'eau froide, puis, comme indiqué au mode opératoire A, procéder à l'extraction au chloroforme des cupferrates du fer, du titane et du zirconium et à la destruction subséquente par les acides perchlorique, chlorhydrique et nitrique de l'excès de cupferron contenu dans la phase aqueuse. Réduire par évaporation le volume de la solution obtenue à environ 5 mL (Remarque 7), ajouter 50 mL d'eau et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et, si nécessaire, chauffer à feu doux pour clarifier la solution.

Diluer la solution à environ 150 mL avec de l'eau, précipiter et filtrer une fois l'oxyde d'aluminium hydraté comme indiqué dans le mode opératoire A. Transférer quantitativement le précipité sur le papier filtre (Remarque 17), laver 8 fois le papier et le précipité avec la solution chaude de chlorure d'ammonium à 2 %, puis placer le papier et le précipité dans un creuset taré en aluminium et procéder à la calcination puis à la pesée du creuset et du précipité calciné tel qu'indiqué précédemment.

C - Roches et minéraux silicatés réfractaires et solubles dans les acides, argiles et schistes argileux après séparation de la silice

Après la décomposition de la prise d'essai par fusion avec le carbonate de sodium et la séparation de la silice par double déshydratation de l'acide silicique avec l'acide perchlorique tel que décrit dans le mode opératoire C a) (p 369, Remarque 27) de la méthode gravimétrique classique de dosage de la silice, ajouter 0,5 g de carbonate de sodium au résidu calciné restant dans le creuset en platine après volatilisation de la silice. Couvrir le creuset et faire fondre le mélange avec un chalumeau jusqu'à l'obtention d'une masse fondue claire. Refroidir puis placer le creuset et le couvercle dans le bécher (couvert) contenant le filtrat provenant de la séparation de la silice. Après la dissolution complète de la masse fondue, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés à l'eau chaude puis réduire par évaporation (Remarque 25) le volume de la solution obtenue à environ 5 mL ou jusqu'au début de la cristallisation des sels de sodium. Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pour dissoudre les sels et, si nécessaire, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) dans un bécher de 400 mL pour éliminer la silice résiduelle. Bien laver le bécher, le papier et le résidu avec une solution d'acide chlorhydrique à 2 % puis à l'eau chaude et jeter le papier et le résidu.

Diluer la solution obtenue à environ 200 mL avec de l'eau, puis procéder à la précipitation des oxydes hydratés mixtes (R_2O_3) d'aluminium, de fer et d'autres éléments par l'hydroxyde d'ammonium, puis au dosage de l'aluminium comme indiqué au mode opératoire B (Remarque 26).

D - Roches carbonatées après séparation de la silice

Après la décomposition de la prise d'essai par les acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique et la séparation de la silice par double déshydratation avec l'acide perchlorique comme indiqué dans le mode opératoire D (p.370, Remarque 31) de la méthode gravimétrique classique de

dosage de la silice, déterminer la teneur en aluminium par la méthode indiquée dans le mode opératoire C (Remarques 26-28).

REMARQUES

1. On peut déterminer la teneur en aluminium des roches et des minéraux silicatés solubles dans les acides, ainsi que des argiles et des schistes argileux par la méthode indiquée au mode opératoire C, mais le mode opératoire A est plus court et plus rapide et s'applique directement aux échantillons contenant des fluorures (voir mode opératoire C, Remarque 25).
2. Ne pas évaporer la solution à sec; il en résulte la formation de composés d'aluminium anhydres pratiquement insolubles dans l'eau ou l'acide dilué et de faibles résultats dans le dosage de l'aluminium (8).
3. Si la prise d'essai contient une quantité appréciable de calcium, un chauffage prolongé et une plus grande dilution de la solution peuvent être nécessaires à ce stade pour dissoudre complètement le sulfate de calcium.
4. Le résidu insoluble dans l'acide éventuellement présent devrait être séparé quantitativement par filtration, calciné à environ 750°C dans un creuset en platine et fondu avec 0,5-1 g de carbonate de sodium. Le produit fondu devrait ensuite être dissous dans la solution initiale.
5. Si l'écnantillon contient une quantité appréciable d'aluminium et si on utilise une prise d'essai de 1 g pour l'analyse, on peut à ce stade doser à la fois l'aluminium et le fer (mode opératoire B, p 469, de la méthode volumétrique de dosage du fer total par le chlorure stanneux et le bichromate) en diluant la solution de prise à un volume déterminé avec de l'eau et en prélevant des parties aliquotes appropriées pour les analyses respectives.
6. Environ 2-2,5 mL de solution de cupferron à 9 % suffisent habituellement pour complexer 10 mg d'ions métalliques. Pour vérifier que la précipitation est complète, extraire deux fois la solution au chloroforme, puis ajouter 1-2 mL de solution de cupferron. Si la précipitation est complète, on observe un précipité blanc transitoire dû à la présence d'un excès de cupferron.
7. Les roches silicatées, les argiles et les schistes argileux contiennent ordinairement des quantités négligeables de métaux lourds (des éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic par exemple) de sorte que la séparation de ces éléments avant la précipitation de l'aluminium par l'hydroxyde d'ammonium n'est généralement pas nécessaire. Cependant, si l'échantillon contient des quantités modérées de ces éléments, on devrait les éliminer à ce stade par précipitation avec le sulfure d'hydrogène en procédant comme suit (6):

   Réduire par évaporation le volume de la solution à environ 3 mL (Remarque 2), refroidir et diluer à environ 200 mL avec de l'eau. Porter à ébullition, faire barboter le sulfate d'hydrogène dans la solution pendant 30 min environ, puis filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 32) dans un bécher de 400 mL, puis bien laver le bécher, le papier et le précipité avec la solution de lavage au sulfure d'hydrogène. Jeter le papier et le précipité. Faire bouillir le filtrat pour chasser le sulfure d'hydrogène en excès et réduire par évaporation le volume de la solution à environ 200 mL. Si nécessaire, filtrer la solution pour éliminer le soufre coagulé, ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et procéder tel qu'indiqué.
8. La silice ne devrait pas être présente à ce stade, à moins que le résidu insoluble après la décomposition de la prise n'ait été fondu avec du carbonate de sodium (Remarque 4). Si les métaux lourds ont été éliminés par précipitation au sulfure d'hydrogène (Remarque 7), la silice ou le sulfate de baryum éventuellement présents seraient éliminés avec le précipité mixte de sulfure durant la filtration.
9. Si la prise contient une quantité de phosphates approximativement égale ou supérieure

à la quantité stoechiométrique nécessaire à la réaction avec l'aluminium présent (1 mg d'aluminium = 2,63 mg de pentoxyde de phosphore (P_2O_5), on devrait à ce stade ajouter un peu de solution de fer (III) pour recueillir les phosphates. Si l'on n'ajoute pas de fer dans ces conditions, le calcium et le magnésium coprécipitent sous forme de phosphates insolubles durant la séparation de l'aluminium avec l'hydroxyde d'ammonium et contaminent le précipité d'oxyde d'aluminium hydraté. Il en résulte également de faibles résultats dans la détermination des teneurs en calcium et en magnésium si ces éléments doivent être dosés dans le filtrat obtenu après la séparation avec l'hydroxyde d'ammonium (Remarque 15). Pour chaque milligramme de phosphate (sous forme de pentoxyde de phosphore), on devrait ajouter un excès de fer (III) environ dix fois plus grand (c.-à-d. 1 mL de la solution à 1 %) (1,7). La précipitation des oxydes hydratés mixtes d'aluminium et de fer, ainsi que le dosage subséquent de l'aluminium devraient s'effectuer alors comme indiqué dans le mode opératoire B.

10. L'hydroxyde d'ammonium employé pour la précipitation de l'aluminium ne devrait pas contenir de carbonates, car le magnésium et le calcium précipiteront en même temps sous forme de carbonates insolubles et contamineront le précipité d'oxyde d'aluminium hydraté (1,3). Il en résulte également de faibles résultats dans la détermination des teneurs en magnésium et en calcium si ces éléments doivent être dosés dans le filtrat obtenu après la séparation par l'hydroxyde d'ammonium (Remarque 15).

11. La détermination du point de virage exige un soin particulier. La précipitation de l'aluminium est incomplète si l'on utilise une quantité insuffisante d'hydroxyde d'ammonium, alors qu'un excès entraîne une perte d'aluminium en raison d'une nouvelle dissolution partielle du précipité (1,2). L'utilisation d'acide chlorhydrique dilué avant le virage définitif, facilite l'observation de la couleur en présence du précipité. Si la solution vire à l'orange pendant ou après l'ébullition subséquente pour coaguler le précipité, on devrait régler de nouveau le point de virage avec de l'hydroxyde d'ammonium à 20 %.

12. Réduire le plus possible le laps de temps entre la précipitation et la filtration afin d'éviter l'oxydation par l'air et la coprécipitation subséquente du manganèse sous forme de bioxyde.

13. Ne pas laver le précipité à l'eau chaude. Il en résulte une perte d'aluminium en raison de la transformation de l'oxyde hydraté (peptisation à l'état colloïdal) (1,3).

14. Si la prise d'essai contient une quantité appréciable de magnésium, il peut être opportun de dissoudre de nouveau le précipité et de précipiter une troisième fois l'aluminium pour éliminer le magnésium occlus (3,6).

15. Les filtrats et les solutions de lavage combinés peuvent être utilisés pour le dosage du calcium par la méthode volumétrique à l'oxalate (p 422) et pour celui du magnésium par la méthode gravimétrique au pyrophosphate (p 344).

16. Exception faite de dosage extrêmement précis, on peut négliger la petite quantité d'aluminium contenue peut-être dans les filtrats et les solutions de lavage combinés. Pour les travaux précis, on peut récupérer cet aluminium résiduel, après destruction des sels d'ammonium en excès, en procédant comme suit (3,6):

    Acidifier les filtrats et les solutions de lavage combinés avec de l'acide chlorhydrique concentré et réduire le volume de la solution à environ 100 mL par évaporation. Ajouter 50 mL d'acide nitrique concentré, couvrir le bécher et chauffer à feu doux jusqu'à la fin de la réaction vigoureuse. Enlever le couvercle, réduire le volume à 5-10 mL par évaporation, puis ajouter 3-4 mL d'acide chlorhydrique concentré. Diluer la solution à environ 75 mL

avec de l'eau, ajouter 1 à 2 gouttes de solution de rouge de méthyle à 0,1 % et précipiter l'aluminium comme indiqué dans le mode opératoire. Ajouter une petite quantité de pâte de papier, faire bouillir la solution pendant 30 s pour coaguler le précipité, filtrer et laver le précipité tel qu'indiqué. Réunir le papier qui contient l'aluminium résiduel et celui qui porte le précipité initial, puis procéder tel qu'indiqué. Conserver le filtrat et les solutions de lavage pour le dosage du calcium et du magnésium (Remarque 15).

17. Pour récupérer le précipité d'aluminium qui peut adhérer au bécher, à l'entonnoir et à l'agitateur, après la filtration, essuyer l'agitateur et les parties supérieures de la paroi intérieure du bécher et de l'entonnoir avec des petits morceaux de papier filtre mouillés et les placer dans le creuset en platine contenant le précipité d'aluminium.

18. Si le précipité est calciné à des températures inférieures à 1 200°C, l'oxyde d'aluminium est hygroscopique (1).

19. Si la prise d'essai contient des phosphates, la majeure partie ou la totalité du phosphore se retrouvera sous forme de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) dans le résidu calciné d'oxyde d'aluminium. On devrait doser le pentoxyde de phosphore dans le résidu par spectrophotométrie en employant la méthode à l'acide phosphovanadomolybdique (p 184), après fusion de ce résidu avec le carbonate de sodium et la valeur obtenue devra être soustraite de la masse du résidu d'oxyde d'aluminium.

20. Le dosage de l'aluminium dans les roches et les minéraux silicatés réfractaires peut se faire suivant la méthode indiquée dans le mode opératoire C, mais le mode opératoire B s'applique directement aux échantillons qui contiennent des fluorures (voir mode opératoire C, Remarque 25).

21. La calcination de la prise d'essai oxyde les substances réductrices (les matières carbonées et la pyrite par exemple) qui pourraient attaquer le creuset en platine lors de la fusion subséquente.

22. Si la prise d'essai contient une quantité appréciable de fer, après le chauffage de la solution jusqu'au point d'ébullition, on devrait laisser déposer le précipité mixte d'oxydes hydratés (R_2O_3) obtenu en premier lieu par neutralisation de la solution avec l'hydroxyde d'ammonium. La couleur de l'indicateur sera alors perceptible dans la solution surnageante, ce qui facilite la détermination précise du point de virage (Remarque 10) (1).

23. À ce stade, il n'est pas nécessaire de transvaser quantitativement le précipité sur le papier filtre.

24. Il est difficile d'éliminer complètement l'oxyde d'aluminium hydraté du papier filtre par traitement avec l'acide. Par conséquent, pour éviter une perte d'aluminium, on devrait décomposer à la fois le précipité et le papier par traitement avec les acides (1).

25. Si la prise contient, ou si on présume qu'elle renferme, des fluorures, ajouter à ce stade 25 mL d'acide sulfurique à 50 % et réduire le volume à environ 10 mL par évaporation. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau, évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique, puis répéter encore deux fois les opérations de lavage et d'évaporation pour assurer l'élimination complète des ions fluorures. Réduire par évaporation le volume de la solution à environ 5 mL ou jusqu'au début de la cristallisation des sels de sodium, puis procéder tel que décrit (Remarque 3). Si les fluorures ne sont pas complètement éliminés, le résultat du dosage de l'aluminium ne précipite pas complètement sous forme d'oxyde hydraté (5). De plus, suivant la quantité d'ions fluorures, le calcium sera partiellement précipité sous forme de fluorure insoluble (CaF_2) lors des séparations suivantes et finales par l'hydroxyde d'ammonium et contaminera à la fois le précipité mixte d'oxydes hydratés (R_2O_3) et le précipité final d'oxyde d'aluminium hydraté. Il en résulte aussi de faibles résultats dans le dosage du calcium si ce dernier doit être dosé

dans le filtrat restant après la séparation par l'hydroxyde d'ammonium (Remarque 15) (5,7).

26. Dans les modes opératoires où la silice est séparée après déshydratation par les acides, le précipité d'oxyde d'aluminium hydraté est habituellement contaminé par une petite quantité de silice occluse. Pour un dosage précis, la silice occluse est éliminée du résidu calciné d'oxyde d'aluminium par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium, en présence des acides fluorhydrique et sulfurique, puis par élimination de l'excès d'acide sulfurique par évaporation à sec, suivie d'une nouvelle calcination et de la pesée du résidu (1). Si l'évaporation de l'excès d'acide sulfurique est effectuée à température élevée, une certaine quantité de phosphate se volatilisera sous forme d'acide phosphorique (9).

27. Une autre possibilité serait le dosage de l'aluminium dans les roches carbonatées contenant des fluorures par la méthode indiquée dans le mode opératoire A. Cependant, si l'échantillon contient une quantité appréciable de calcium (de calcaire par exemple) certaines difficultés peuvent empêcher la dissolution complète des sels de sulfate de calcium, à moins d'utiliser une petite prise d'essai.

28. Si la prise d'essai contient environ 10 mg d'aluminium au maximum, on peut doser cet aluminium, après extraction au cupferron-chloroforme, par précipitation à la 8-hydroxyquinoléine comme indiqué dans la méthode gravimétrique de dosage de l'aluminium par la 8-hydroxyquinoléine (p. 314).

CALCULS

$$\% \, Al_2O_3 = \frac{M_{Al} - M_P - M_B}{\text{masse de la prise d'essai (g)}} \times 100$$

où:

M_{Al} = masse (g) du résidu calciné d'oxyde d'aluminium

M_P = masse (g) de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) trouvé dans le résidu

M_B = masse (g) du résidu calciné de l'essai à blanc

AUTRES APPLICATIONS

Les méthodes décrites dans les modes opératoires A et C peuvent être employées pour le dosage de l'aluminium dans les briques réfractaires et le verre. Le mode opératoire C s'applique à la bauxite et à la magnésite (10) et celle du mode opératoire D est utilisable pour le ciment.

RÉFÉRENCES

1. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 77-78, 494-505; 1953.

2. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 4:387-388, 398-400; 1966.

3. Maxwell, J.A. "Rock and mineral analysis"; New York, Interscience; 136-142, 345-348; 1968.

4. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 57; 1938.

5. Référence 1 ci-dessus; pp 738, 869.

6. Kolthoff, I.M. et Sandell, E.B. "Textbook of quantitative inorganic analysis" (Revised ed); New York, MacMillan; 737-738; 1948.

7. Référence 1 ci-dessus; pp 621-622.

8. Référence 2 ci-dessus; p 377.

9. Référence 1 ci-dessus; p 675.

10. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:68-69, 592-593; 1962.

DOSAGE DE L'ALUMINIUM DANS LES MINERAIS DE FER, DE CHROME, DE TITANE, DE MOLYBDÈNE, DE SULFURES ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION À LA 8-HYDROXYQUINOLÉINE

PRINCIPE

La présente méthode consiste à séparer les éléments matriciels de l'aluminium par électrolyse avec une cathode de mercure et à les extraire sous forme de cupferrates, ainsi que l'aluminium de certains éléments par précipitation à l'hydroxyde d'ammonium. L'aluminium est dosé par gravimètrie sous forme de 8-hyroxyquinoléine dans un milieu d'acide tartrique-acide acétique faible (pH 5,5) (1,2).

GÉNÉRALITÉS

Les minerais de fer, de chrome, et de sulfures et leurs produits de traitement sont décomposés par les acides chlorhydrique et nitrique. L'arsenic, l'antimoine et l'étain sont éliminés par volatilisation sous forme de bromures à partir d'un milieu d'acide perchlorique et la solution est évaporée jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Les matières insolubles dans les acides sont séparées par filtration et calcinées. La silice est ensuite éliminée par volatilisation sous forme de tétrafloruresilicium. Le résidu obtenu est fondu avec le carbonate de sodium et le produit fondu est dissous dans le filtrat initial. Le fer, le chrome et divers autres éléments sont séparés de l'aluminium par électrolyse sur cathode de mercure. L'aluminium et divers autres éléments sont ensuite précipités sous forme d'oxydes hydratés (R_2O_2) par l'hydroxyde d'ammonium et séparés du calcium, du mangésium et du manganèse par filtration. Le titane, le zirconium et le vanadium sont séparés de l'aluminium par extraction au chloroforme de leurs complexes de cupferron à partir d'un milieu d'acide sulfurique à 10 %. L'aluminium contenu dans la phase aqueuse obtenue est en dernier lieu précipité par la 8-hydroxyquinoléine et le précipité est séparé par filtration, séché et pesé.

Les minerais de titane et de molybdène et leurs produits de traitement sont décomposés par les acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique. On élimine l'arsenic et l'antimoine par volatilisation sous forme de bromure à partir d'un milieu d'acide sulfurique. Les matières insolubles sont fondues comme précédemment. Le produit fondu est dissous dans le filtrat initial et le fer, le titane, le molybdène et les autres éléments sont en dernier lieu séparés de l'aluminium par extraction comme décrit ci-dessus.

Après séparation de l'aluminium des divers éléments de matrice, si nécessaire, par précipitation par l'hydroxyde d'ammonium et séparation de divers éléments de la matrice par électrolyse comme ci-dessus, l'aluminium est en dernier lieu précipité par la 8-hydroxyquinolénine, puis dosé.

INTERFÉRENCES

Le cuivre (II), le cobalt, le nickel, le cadmium, le zinc, le manganèse, le fer (II) et (III), le chrome (III), le plomb, le bismuth, l'antimoine (III) et (V), le titane, le zirconium, le vanadium (IV) et (V), le molybdène (VI), le tungstène (VI), le gallium, l'indium, le thallium (III), l'argent, le palladium (II), le ruthénium (III), le mercure (I) et (II), l'uranium et le thorium interfèrent parce qu'ils forment des composés insolubles avec la 8-hydroxyquinoléine (3,4). Le calcium et le magnésium interfèrent parce qu'ils sont occlus par le précipité s'ils sont présents en grandes quantités (5). De grandes quantités de phosphates interfèrent en raison de la formation de phosphate d'aluminium, mais de petites quantités peuvent être présentes durant la précipitation de l'aluminium sans fausser considérablement le résultat du dosage de l'aluminium (5,7). Les fluorures empêchent la précipitation complète de l'aluminium par la 8-hydroxyquinoléine car ils forment un fluocomplexe stable avec l'aluminium (8).

Les fluorures éventuellement présents dans l'échantillon ou l'acide fluorhydrique employé pour la décomposition de la prise d'essai sont éliminés par évaporation répétée de la solution de prise jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. On évite la coprécipitation de l'antimoine

en le volatilisant (de même que l'arsenic, l'étain et le rhénium) sous forme de bromure à partir d'un milieu d'acide bromhydrique-acide perchlorique ou d'acide bromhydrique-acide sulfurique. On élimine l'interférence due au cuivre, au cobalt, au nickel, au cadmium, au zinc, au fer, au chrome, au plomb, au bismuth, au gallium, à l'indium, au thallium, à l'argent, au palladium, au mercure et au ruthénium par la séparation de ces éléments et de divers autres éventuellement présents (étain, germanium, rhodium, iridium, platine et or) par électrolyse sur cathode de mercure en milieu d'acide perchlorique ou d'acide sulfurique dilué (9).

On évite l'interférence due au manganèse en séparant l'aluminium d'avec ces éléments par précipitation sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium dans un milieu de chlorure d'ammonium. On empêche la coprécipitation du titane, du zirconium, du vanadium et du molybdène en séparant ces éléments (et une certaine quantité de niobium et de tantale) de l'aluminium par extraction au chloroforme de leurs complexes de cupferron dans un milieu d'acide sulfurique à 10 % (10).

La précipitation de l'aluminium par la 8-hydroxyquinoléine en présence d'acide tartrique empêche sa précipitation sous forme d'oxyde hydraté durant la neutralisation partielle initiale de la solution par l'hydroxyde d'ammonium et élimine l'erreur possible résultant de la formation d'acétate d'aluminium basique (6,8).

Le tungstène (plus de 5 mg environ), l'uranium, le thorium, le niobium et le tantale interfèrent dans la présente méthode (2,4). Le béryllium ne crée pas d'interférence, car il ne réagit pas avec le 8-hydroxyquinoléine en milieu acide (3,8).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux minerais de fer, de chrome et de sulfures et leurs produits de traitement contenant environ 0,05 à 10 % d'aluminium et aux minerais de titane et de molybdène et leurs produits de traitement contenant environ de 0,1 à 10 % d'aluminium.

APPAREILLAGE

CATHODE DE MERCURE.

RÉACTIFS

SOLUTION DE 8-HYDROXYQUINOLÉINE à 2,5 % *m/V*. Dissoudre 25 g du réactif (oxine) dans 60 mL d'acide acétique glacial et, tout en agitant, ajouter environ 200 mL d'eau. Filtrer si nécessaire la solution et la diluer à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION DE FER à 1 % *m/V*. Dissoudre 1 g de fer de grande pureté (exempt d'aluminium) dans 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, ajouter quelques gouttes d'acide nitrique concentré pour oxyder le fer ferreux éventuellement présent et diluer la solution à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE CUPFERRON à 9 % *m/V*. Préparer une solution fraîche selon les besoins et filtrer si nécessaire.

SOLUTION DE ROUGE DE MÉTHYLE (INDICATEUR), à 0,1 % *m/V* dans l'alcool éthylique. Conserver dans un flacon compte-gouttes.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE à 2 % *m/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 50 % ET 20 % *m/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % ET 5 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 %, 5 % ET 2 % *V/V*.

SOLUTION DE CHLORURE D'AMMONIUM à 2 % *m/V*. Dissoudre 20 g du réactif dans environ 300 mL d'eau, ajouter 3 gouttes d'hydroxyde d'ammonium concentrée et diluer à 1 L avec de l'eau.

CHLOROFORME. Qualité Reagent A.C.S.

MODE OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, on utilise un blanc parallèlement aux solutions de prise.

A - Minerais de fer, de chrome et de sulfures et leurs produits de traitement

Placer dans un bécher de 400 mL, 1 g d'échantillon pulvérisé (Remarques 1 et 2), humecter avec 5 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher et chauffer à feu doux jusqu'à décomposition complète des matières solubles. Ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré, chauffer à feu doux pendant 5 min environ, puis ajouter 10 mL d'acide bromhydrique concentré et 20 mL d'acide perchlorique concentré. Faire bouillir pendant quelques minutes, enlever le couvercle et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Ajouter 10 mL d'acide bromhydrique concentré et évaporer de nouveau la solution aux fumées d'acide perchlorique (Remarque 3). Couvrir le bécher et continuer à faire fumer pendant 10-15 min pour déshydrater la silice et oxyder à l'état hexavalent le chrome éventuellement présent. Refroidir, enlever le couvercle, ajouter 50 mL d'eau et, si nécessaire, quelques cristaux de nitrite de sodium pour réduire le dioxyde de manganèse éventuellement présent. Chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles et filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) dans un bécher de 400 mL. Transférer quantitativement le résidu insoluble dans les acides sur le papier filtre. Rincer le papier et le résidu 3-4 fois avec de l'eau chaude, puis 3-4 fois avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 2 % et 6-8 fois avec de l'eau chaude ou jusqu'à ce que les solutions de lavage ne soient plus acides (Remarque 4).

Placer le papier et son contenu dans un creuset en platine de 30 mL, brûler le papier à basse température et calciner à environ 800°C. Refroidir le creuset, ajouter 1 mL d'acide sulfurique à 50 % et 5 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pour décomposer le résidu puis évaporer la solution à sec. Faire fondre le résidu avec 1-2 g de carbonate de sodium, refroidir et placer le creuset dans le bécher (couvert) contenant le filtrat initial. Après dissolution complète du produit fondu, enlever le creuset après l'avoir lavé à l'eau chaude et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique pour chasser l'acide chlorhydrique. Rincer les parois du bécher avec de l'eau, réduire le volume de la solution à environ 8 mL par évaporation (Remarque 5), puis ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux jusqu'à ce que la solution devienne claire (Remarque 6).

Refroidir la solution à la température ambiante (Remarque 7), la transvaser dans une capsule à cathode de mercure, diluer à environ 275 mL avec de l'eau et électrolyser pendant 1 h avec un courant d'environ 10 ampères. Filtrer l'électrolyte (papier filtre Whatman n° 541) dans le bécher de 400 mL qui contenait le filtrat initial et rincer soigneusement le papier avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 2 % et de l'eau chaude. Jeter le papier. Réduire le volume de la solution obtenue à environ 180 mL par évaporation (Remarque 8) et ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré (Remarque 9) et quelques gouttes de solution de rouge de méthyl à 0,1 %. Neutraliser approximativement la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré (Remarque 10) et ajouter quelques gouttes en excès. Porter la solution au point d'ébullition (Remarque 11), ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à 50 % jusqu'à ce que la solution vire au rose pâle, puis ajouter goutte à goutte de l'hydroxyde d'ammonium à 20 % jusqu'à l'obtention d'une teinte nette jaune serin (Remarque 12). Faire bouillir la solution pendant 30 s environ pour coaguler le précipité mixte d'oxydes hydratés obtenu. Laisser déposer le précipité pendant 1 min environ, puis filtrer immédiatement (Remarque 13) la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 800 mL et laver 2 fois le bécher et 2 ou 3 fois le papier et le précipité avec la solution chaude de chlorure d'ammonium à 2 % (Remarque 14).

À l'aide d'un jet d'eau chaude, transférer avec précaution le précipité dans le bécher où a été effectuée la précipitation, ajouter 7 mL d'acide chlorhydrique concentré et chauffer à feu doux pour dissoudre le précipité. Diluer la solution à environ 150 mL avec de l'eau et précipiter de nouveau les oxydes hydratés mixtes tel qu'indiqué précédemment. Filtrer la solution sur le même papier filtre (Remarque 15) dans le bécher contenant le filtrat initial, laver 8 fois le papier

et le précipité avec la solution chaude de chlorure d'ammonium à 2 % (Remarque 16).

Placer le papier et le précipité (Remarque 17) dans le bécher où a été effectuée la précipitation, mettre le bécher sous l'entonnoir et laver l'entonnoir avec une solution chaude d'acide chlornydrique à 5 %. Ajouter 40 mL d'acide sulfurique à 50 %, des volumes de 10 mL d'acides nitrique et chlorhydrique concentré et 5 mL d'acide perchlorique concentré, et triturer le papier avec un agitateur. Couvrir le bécher et faire bouillir la solution pendant 20-30 min pour décomposer le papier. Évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec une petite quantité d'eau et ajouter des volumes de 5 mL d'acides perchlorique, nitrique et chlorhydrique concentrés. Évaporer de nouveau la solution aux fumées et continuer, si nécessaire, le traitement par les acides perchlorique, nitrique et chlorhydrique et l'évaporation subséquente aux fumées jusqu'à la destruction complète du papier filtre et la disparition de la couleur jaune due aux substances carbonées. Enlever le couvercle, réduire le volume de la solution à environ 8 mL par évaporation, et refroidir à température ambiante. Ajouter 50 mL d'eau et, si nécessaire, chauffer à feu doux pour clarifier la solution.

Refroidir à environ 10°C dans un bain de glace, transvaser la solution obtenue dans un entonnoir à décantation de 125 mL et diluer à environ 80 mL avec de l'eau froide. Ajouter suffisamment de solution froide de cupferron à 9 % (Remarque 18) pour précipiter le titane, le zirconium, le vanadium et le fer éventuellement présents. Mélanger, boucher et extraire les cupferrates par agitation répétée, pendant 1 min chaque fois, avec deux portions de 15 mL, puis au moins trois portions de 5 mL de chloroforme jusqu'à la décoloration de la phase organique. Jeter chaque extrait.

Recueillir la phase aqueuse dans un bécher de 400 mL, réchauffer à feu doux pour chasser le chloroforme résiduel, puis réduire le volume par évaporation à environ 50 mL. Couvrir le bécher, ajouter des volumes de 10 mL d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés et 3 mL d'acide perchlorique concentré, faire bouillir la solution pendant 20-30 min pour détruire les matières organiques, et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. S'il subsiste des matières organiques, répéter le traitement aux acides perchlorique, nitrique et chlorhydrique puis enlever le couvercle et réduire le volume de la solution à environ 5 mL par évaporation (Remarques 5 et 19). Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels.

Si la prise contient 10 mg (c'est-à-dire 1 %) ou moins d'aluminium, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) dans un bécher de 600 mL, pour assurer l'élimination de la silice résiduelle. Laver le papier 5 fois avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 2 %, puis 5 fois avec de l'eau chaude et jeter le papier.

Si la prise contient plus de 10 mg d'aluminium, filtrer la solution en recueillant le filtrat dans un flacon volumétrique de 200 mL, laver le papier et le résidu tel qu'indiqué précédemment puis compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Ajouter des volumes de 5 mL d'acide chlorhydrique et de solution d'acide tartrique à 2 % à la solution de prise initiale ou à une partie aliquote (jusqu'à 100 mL) contenant jusqu'à 10 mg d'aluminium et diluer la solution à environ 200 mL avec de d'eau. Verser quelques gouttes de solution de rouge de méthyle à 0,1 % et ajouter avec soin de l'hydroxyde d'ammonium à 50 % jusqu'au virage de l'indicateur. Ajouter suffisamment de la solution de 8-hydroxyquinoléine à 2,5 % pour précipiter l'aluminium et obtenir un excès convenable (Remarques 20 et 21), puis, à l'aide d'un pH-mètre, régler le pH de la solution à 5,5 ± 0,05 avec l'hydroxyde d'ammonium à 50 %. Maintenir la solution obtenue à 70°C pendant 20 min, laisser reposer pendant au moins 10 min à la température ambiante, puis la filtrer sous vide sur un creuset filtrant taré à plaque en verre fritté, de porosité moyenne. Transvaser quantitativement le précipité au creuset et le laver avec des portions d'environ 8 mL d'eau chaude (Remarques 22 et 23). Sécher le précipité à 135°C pendant 90 min, refroidir dans un dessiccateur et peser. Répéter le séchage et la pesée jusqu'à l'obtention d'un poids constant et corriger le résultat obtenu pour la prise d'essai en soustrayant celui de l'essai à blanc.

B - Minerais de titane et de molybdène et leurs produits de traitement

Placer dans un bécher de 400 mL en Téflon 0,5 g d'échantillon pulvérisé, humecter avec environ 5 mL d'eau et ajouter des volumes de 10 mL d'acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique concentrés. Placer un couvercle en Téflon sur le bécher et chauffer à feu doux jusqu'à décomposition complète des matières solubles dans les acides. Ajouter 10 mL d'acide bromhydrique concentré et 50 mL d'acide sulfurique à 50 %, faire bouillir pendant quelques minutes, puis enlever le couvercle et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Ajouter 10 mL d'acide bromhydrique concentré et évaporer de nouveau la solution aux fumées d'anhydride sulfurique (Remarque 24). Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau, évaporer la solution aux fumées, puis répéter deux nouvelles fois les opérations de lavage et d'évaporation jusqu'à l'élimination complète de l'acide fluorhydrique. Refroidir, ajouter environ 50 mL d'eau, et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) dans un bécher de 400 mL en pyrex. Transférer quantitativement le résidu insoluble dans les acides sur le papier filtre et laver le papier et le résidu 3-4 fois avec une solution chaude d'acide sulfurique à 5 % et 3-4 fois avec de l'eau chaude.

Placer le papier et son contenu dans un creuset en platine de 30 mL, brûler le papier à basse température et calciner à environ 800°C. Faire fondre le résidu avec 2-3 g de carbonate de sodium, refroidir et mettre le creuset et son contenu dans le bécher (couvert) contenant le filtre initial. Après dissolution complète du produit fondu, retirer le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau chaude et évaporer la solution obtenue aux fumées d'anhydride sulfurique. Couvrir le bécher et faire fumer pendant 5 min environ pour déshydrater la silice éventuellement présente, puis enlever le couvercle et réduire le volume de la solution à environ 15 mL. Refroidir, ajouter avec soin 75 mL d'eau, filtrer (papier filtre Whatman n° 541) en recueillant le filtrat dans un bécher de 400 mL et laver 4-5 fois le papier et le résidu avec de l'acide sulfurique à 5 %. Jeter le papier et le résidu.

Refroidir la solution à environ 10°C dans un bain de glace, la transvaser dans un entonnoir à décantation de 500 mL, et la diluer à environ 150 mL avec de l'eau. Précipiter et extraire les cupferrates de fer et de titane ou de lybdène tel qu'indiqué précédemment avec d'abord deux portions de 50 mL puis au moins trois de 25 mL de chloroforme jusqu'à ce que la phase organique soit incolore. Recueillir la phase aqueuse dans un bécher de 400 mL, réchauffer à feu doux pour chasser le chloroforme résiduel et réduire le volume de la solution à environ 50 mL par évaporation. Décomposer les matières organiques par les acides chlorhydrique, perchlorique et nitrique tel qu'indiqué précédemment (Remarque 25) et réduire le volume de la solution à environ 5 mL par évaporation (Remarque 5). Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels (Remarque 26).

Diluer la solution obtenue à environ 200 mL avec de l'eau (Remarque 9), ajouter quelques gouttes de solution de rouge de méthyle à 0,1 % et précipiter deux fois l'oxyde d'aluminium hydraté avec de l'hydroxyde d'ammonium tel que décrit dans le mode opératoire A. Mettre le papier et le précipité dans le bécher où a été effectuée la précipitation, placer le bécher sous l'entonnoir et laver ce dernier avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 %. Ajouter 40 mL d'acide sulfurique à 50 %, puis décomposer le papier tel qu'indiqué dans le mode opératoire A par traitement répété aux acides chlorhydrique, perchlorique et nitrique. Après la disparition complète de la couleur jaune due aux substances carbonées, réduire le volume de la solution à environ 6 mL par évaporation, refroidir, ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour clarifier la solution (Remarque 27).

Refroidir la solution à la température ambiante, et transvaser dans une cuve à cathode de mercure. Diluer à environ 200 mL avec de l'eau, électrolyser la solution et filtrer l'électrolyte tel qu'indiqué dans le mode opératoire A.

Réduire le volume de la solution obtenue à environ 30 mL par évaporation, ajouter 10 mL d'acide bromhydrique concentré pour volatiliser les sels de mercure résiduels éventuellement présents et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels.

Si la prise d'essai contient 10 mg ou moins d'aluminium, filtrer la solution dans un bécher de 600 mL et procéder à la précipitation de la 8-hydroxyquinoléate d'aluminium et au traitement du précipité tel qu'indiqué précédemment.

Si la prise d'essai contient plus de 10 mg d'aluminium, filtrer la solution en recueillant le filtrat dans un flacon volumétrique de 100 mL et compléter au volume avec de l'eau. Dans un bécher de 600 mL, transvaser une partie aliquote de 10-50 mL contenant jusqu'à 10 mg d'aluminium et procéder à la précipitation et au dosage subséquent de l'aluminium tel qu'indiqué précédemment.

REMARQUES

1. Ce mode opératoire ne s'applique pas aux minerais de tungstène et à leurs produits de traitement, non plus qu'aux minerais et aux concentrés de manganèse.
2. Si l'échantillon contient des fluorures, une quantité appréciable de calcium et seulement une faible teneur en silice, on devrait ajouter à ce stade environ 10-20 mg de silice pure pulvérisée afin de volatiliser la majeure partie des fluorures sous forme de tétrafluorure de silicium lors de la décomposition (Remarque 8) (11).
3. Si l'échantillon contient une quantité appréciable d'antimoine, d'arsenic ou d'étain, il est recommandé de traiter plusieurs fois la solution par l'acide bromhydrique et de l'évaporer aux fumées d'acide perchlorique pour assurer l'élimination complète de ces éléments.
4. Si l'échantillon contient du plomb ou de l'argent, le lavage initial à l'eau chaude du résidu insoluble dans les acides empêche sa contamination par les chlorures insolubles de plomb et d'argent. Si les perchlorates ne sont pas éliminés du résidu par le lavage, il peut se produire une déflagration lors de la calcination.
5. Ne pas laisser la solution s'évaporer à sec. Il en résulte la formation de composés anhydres d'aluminium pratiquement insolubles dans l'eau ou l'acide dilué et également de faibles résultats dans le dosage de l'aluminium (12).
6. Il n'y a pas lieu de tenir compte de la silice résiduelle (ou peut-être du sulfate de plomb) présente à ce stade, car elle est éliminée au cours de la filtration de l'électrolyte après la séparation par électrolyse sur cathode de mercure.
7. Si l'échantillon est un minerai ou un concentré de fer, on peut séparer la majeure partie du fer à ce stade (au lieu de l'électrolyse sur cathode de mercure) par extraction à la méthylisobutylcétone (ou à l'éther éthylique ou isopropylique) de son chlorocomplexe dans un milieu d'acide chlorhydrique 7,3 M comme suit: (1)

   Ajouter 30 mL d'acide chlorhydrique à 63 % et transvaser la solution obtenue dans un entonnoir à décantation de 250 mL. Rincer le bécher avec 20 mL de la même solution et verser les solutions de lavage dans l'entonnoir. Ajouter 60 mL de méthylisobutylcétone, boucher, agiter pendant 1 min environ et laisser reposer le mélange jusqu'à la séparation des phases. Recueillir la phase aqueuse inférieure dans le bécher de 400 mL qui contenait la solution initiale et laver trois fois la phase organique en agitant pendant 1 min chaque fois avec une portion de 5 mL d'acide chlorhydrique à 64 %. Ajouter les solutions de lavage à la phase aqueuse initiale, puis ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré et évaporer (Remarque 8) la solution aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et chauffer pour dissoudre les sels. Si nécessaire, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541), en recueillant le filtrat dans un bécher

de 400 mL, pour éliminer la silice résiduelle, laver le bécher, le papier et le résidu avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 2 % et de l'eau chaude et jeter le papier et le résidu. Diluer la solution à 200 mL avec de l'eau, puis procéder à la séparation à l'hydroxyde d'ammonium tel qu'indiqué.

8. Il est difficile d'éliminer complètement les fluorures, particulièrement en présence d'une quantité appréciable de calcium (Remarque 2), par évaporation avec l'acide perchlorique (13). Par conséquent, si l'échantillon contient des fluorures ou si l'on présume qu'il en renferme, ajouter à ce stade 15 mL d'acide sulfurique à 50 % et réduire le volume à 5-6 mL par évaporation. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau, évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique, puis répéter deux nouvelles fois les opérations de lavage et d'évaporation pour assurer l'élimination complète des fluorures (Remarque 5). Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Diluer la solution à environ 180 mL avec de l'eau, puis procéder tel qu'indiqué. Si les fluorures ne sont pas complètement éliminés avant la séparation à l'hydroxyde d'ammonium, le résultat du dosage de l'aluminium sera faible, car en présence de fluorures, l'aluminium n'est pas complètement précipité sous forme d'oxyde hydraté (13). En outre, suivant la quantité de fluorures, le calcium sera partiellement précipité sous forme de fluorure insoluble (CaF_2) au cours de la séparation à l'hydroxyde d'ammonium. Il en résulte également de faibles résultats pour le calcium s'il doit être dosé dans le filtrat restant après la séparation à l'hydroxyde d'ammonium (Remarque 16) (11).

9. Si l'on doit doser le calcium et le magnésium du filtrat restant après la séparation de l'aluminium et d'autres éléments par précipitation à l'hydroxyde d'ammonium (Remarque 16), on devrait ajouter à ce stade une certaine quantité de fer (III) pour recueillir les phosphates si la prise d'essai contient une quantité de phosphate approximativement égale ou supérieure à la quantité stoecniométrique nécessaire à leur réaction avec l'aluminium présent [c.-à-d. 1 mg d'aluminium - 2,63 mg de pentoxyde de phosphore (P_2O_5)]. Si, dans ces conditions, on n'ajoute pas de fer, on obtient de faibles résultats dans le dosage du calcium et du magnésium en raison de leur précipitation partielle sous forme de phosphates insolubles au cours de la séparation à l'hydroxyde d'ammonium. On devrait ajouter un excès de fer (III) environ dix fois plus grand (1 mL de solution de fer à 1 %) par milligramme de phosphate (sous forme de pentoxyde de phosphore) (11). Cette addition est aussi recommandée pour recueillir l'aluminium, si l'on présume que la quantité présente est de 2-3 mg au maximum. Le fer ajouter n'interfère pas dans la détermination finale de l'aluminium, car il est éliminé durant l'extraction au chloroforme des cupferrates.

10. Si le calcium ou le magnésium doivent être dosés dans le filtrat restant, après la séparation de l'aluminium et d'autres éléments (Remarque 16), il faut employer de l'hydroxyde d'ammonium exempt de carbonates pour la neutralisation et la précipitation afin d'éviter une perte de calcium et de magnésium par coprécipitation sous forme de carbonates insolubles (11). Si l'on ne dispose pas d'un produit commercial exempt de carbonates, on peut préparer une solution pure (environ 15 M) en saturant d'ammoniac de l'eau distillée fraîchement bouillie et refroidie.

11. Si la solution de prise contient du fer (Remarque 9) on devrait laisser déposer le précipité mixte d'oxydes hydratés (R_2O_2) obtenu pour la neutralisation de la solution avec l'hydroxyde d'ammonium après avoir porté la solution à l'ébullition. La couleur de l'indicateur sera alors perceptible dans la solution surnageante, ce qui facilite le réglage final du point d'équivalence final (Remarque 12) (10).

12. Le réglage du point d'équivalence exige un soin particulier. La précipitation de l'aluminium est incomplète si l'on utilise une quantité insuffisante d'nydroxyde d'ammonium; un excès entraîne une perte d'aluminium par redissolution partielle du précipité (10). L'emploi d'acide chlorhydrique dilué avant le réglage final du point d'équivalence rend le virage plus facile à observer en présence du précipité. Si la solution vire à l'orange pendant ou après l'ébullition visant à coaguler le précipité, il faut régler de nouveau le point d'équivalence avec de l'hydroxyde d'ammonium à 20 %.
13. On devrait réduire le plus possible le délai entre la précipitation et la filtration afin d'éviter l'oxydation par l'air et ensuite la coprécipitation du manganèse sous forme de dioxyde (1).
14. Ne pas laver le précipité à l'eau chaude. Il en résulterait une perte d'aluminium due à la transformation (peptisation) de l'oxyde hydraté à l'état colloïdal (10).
15. À ce stade, il n'est pas nécessaire de transvaser quantitativement le précipité sur le papier filtre.
16. Les filtrats et les solutions de lavage combinés peuvent être utilisés pour le dosage du calcium par la méthode volumétrique à l'oxalate (p 422) et du magnésium par la méthode gravimétrique au pyrophosphate (p 344).
17. Il est difficile d'éliminer complètement l'oxyde d'aluminium hydraté du papier filtre par traitement à l'acide. Par conséquent, pour éviter une perte d'aluminium, on devrait décomposer à la fois le précipité et le papier par traitement aux acides (10).
18. Environ 2-2,5 mL de solution de cupferron à 9 % suffisent ordinairement pour la complexation de 10 mg d'ion métallique. Pour vérifier si la précipitation est complète, extraire deux fois la solution au chloroforme, puis ajouter 1-2 mL de solution de cupferron. La fin de la précipitation est indiquée par un précipité blanc transitoire dû à la présence d'un excès de cupferron.
19. Si les matières organiques ont été complètement détruites, la solution doit être incolore.
20. Théoriquement, 1 mg d'aluminium se combine à 16,14 mg de 8-hydroxyquinoléine, (c.-à-d. à 0,65 mL de solution à 2,5 %). On devrait cependant ajouter 1-1,5 mL de solution à 2,5 % pour chaque milligramme d'aluminium, et au moins 10 mL si la solution contient 7 mg d'aluminium au maximum (2). On a ajouté une quantité de réactif suffisante pour précipiter l'aluminium si la solution surnageante est jaune après le réglage du pH. La 8-hydroxyquinoléine n'étant que légèrement soluble dans le milieu aqueux, on devrait éviter d'ajouter de trop grandes quantités de solution de réactif. Il peut en résulter des résultats élevés dans le dosage de l'aluminium car le réactif en excès précipite dans une certaine mesure en même temps que l'aluminium et peut ne pas être complètement éliminé du précipité par volatilisation à la température de séchage utilisées (135°C) (1).
21. Ajouter au blanc la même quantité de solution de 8-hydroxyquinoléine qu'à la solution de prise.
22. La quantité totale d'eau utilisées pour le lavage du précipité ne devrait pas dépasser 60 mL environ. Un lavage excessif peut entraîner une perte d'aluminium.
23. À ce stade, l'aluminium peut être dosé par volumétrie, après dissolution du précipité dans l'acide chlorhydrique dilué, par bromuration de la 8-hydroxyquinoléine par un léger excès de solution étalon de bromate-bromure de potassium, suivie d'une addition d'iodure de potassium et d'un titrage de l'iode libéré avec une solution étalon de thiosulfate de sodium (1,3,8). Toutefois, la filtration du précipité exigeant le même soin que le dosage gravimétrique, le seul avantage du dosage volumétrique est le temps économisé en raison de l'élimination du séchage. Les méthodes volumétrique et gravimétrique donnent généralement toutes deux des résultats légèrement élevés dans le dosage de l'aluminium en raison de l'occlusion de petites quantités de

8-hydroxyquinoléine par le précipité d'aluminium (3,5,8).

24. Si la prise d'essai contient une quantité appréciable d'antimoine ou d'arsenic, il est recommandé de traiter plusieurs fois la solution à l'acide bromhydrique puis de l'évaporer aux fumées d'anhydride sulfurique pour assurer l'élimination complète de ces éléments.

25. Si l'échantillon contient du chrome, celui-ci sera transformé par oxydation en chrome hexavalent à l'évaporation de la solution aux fumées d'acide perchlorique. Cet élément sera séparé de l'aluminium au cours de la séparation à l'hydroxyde d'ammonium, car le chrome (VI) ne précipite pas sous forme d'oxyde hydraté avec l'hydroxyde d'ammonium (10).

26. En l'absence de manganèse, de chrome, de bismuth, de cuivre, de nickel, de cadmium, de zinc, de cobalt, et de quantités appréciables de calcium et de magnésium, et s'il n'est pas nécessaire de doser le calcium et le magnésium, supprimer les séparations à l'hydroxyde d'ammonium et sur cathode de mercure et procéder à la précipitation et à la pesée du 8-hydroxyquinoléate d'aluminium comme indiqué dans le mode opératoire subséquent.

27. Si le fer n'a pas été ajouté au coprécipité de phosphate ou à des petites quantités d'aluminium (Remarque 9), et si l'échantillon ne contient pas de bismuth ou de grandes quantités d'autres éléments (Remarque 26), supprimer la séparation au cathode de mercure et procéder à la précipitation et à la pesée du 8-hydroxyquinoléate d'aluminium comme indiqué dans le mode opératoire subséquent.

CALCULS

$$\% Al_2O_3 = \frac{0,1110 \times (M_{Al} - M_B)}{S} \times 100$$

où:

M_{Al} = masse (g) du précipité séché de 8-hydroxyquiloléate d'aluminium

M_B = masse (g) du blanc séché

S = masse de la prise (g) dans la solution ou la partie aliquote analysée.

$Al\ \% = 0,5292 \times \% Al_2O_3$

AUTRES APPLICATIONS

Le mode opératoire A peut être employée pour le dosage de l'aluminium dans le fer, l'acier, le cuivre, le chrome, le nickel et le zinc. Le mode opératoire B s'applique au titane, au vanadium et au molybdène (2).

RÉFÉRENCES

1. International Organization for Standardization Technical Committee 102 Sub-Committee 2. "Determination of aluminium content"; Document ISO/TC 102/SC 2 (Secretariat-66) N 111E; 1970.

2. American Society for Testing and Materials "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E120-69:555-558; 1971.

3. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley, 122-124, 507-510; 1953.

4. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York; Intersciences; 179-183; 1959.

5. Miller, C.C. et Chalmers, R.A. "Microanalysis of silicate rocks - Part IV: The determination of alumina" Analyst 78:686-694; 1953.

6. Kampf, L. "Volumetric determination of iron and aluminum in cement with 8-hydroxyquinoline"; Ind Eng Chem Anal Ed 13:72;1941.

7. Hummel, R.A. et Sandell, E.B. "Separation of aluminium from iron with trioglycolic acid"; Anal Chim Acta 7:308-312; 1952.

8. Knowles, H.B. "Use of 8-hydroxyquinoline in determination of aluminum"; J Res Natl Bur Stand 15:87-96; 1935.

9. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 94-95; 1938.

10. Référence 3 ci-dessus; pp 494-505.

11. Référence 3 ci-dessus; p 622.

12. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 4:377; 1966.

13. Référence 3 ci-dessus; p 858.

DOSAGE DU DIOXYDE DE CARBONE OU DU CARBONE "CARBONATÉ" DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT, LES ROCHES ET LES MINÉRAUX SILICATÉS ET CARBONATÉS, LE GRÈS, LE SABLE SILICEUX, L'ARGILE ET LE SCHISTE ARGILEUX PAR DÉGAGEMENT AVEC DE L'ACIDE

PRINCIPE

La présente méthode est basée sur la libération du dioxyde de carbone d'une matière contenant des carbonates par traitement à l'acide dans une atmosphère d'air exempte de dioxyde de carbone. Le gaz libéré et purifié, séché, puis recueilli dans un flacon absorbeur taré contenant de l'ascarite (amiante imprégné d'hydroxyde de sodium) et du perchlorate de magnésium anhydre qui absorbent respectivement le dioxyde de carbone et l'eau formée au cours de la réaction du gaz avec l'hydroxyde de sodium. Le dioxyde de carbone est dosé en fonction de l'augmentation de la masse du flacon absorbeur (1-4). Les réactions qui se produisent sont les suivantes:

$$CO_3^{=} + 2H^{+} \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

$$CO_2 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

La prise d'essai est traitée à l'acide perchlorique dilué dans une atmosphère exempte de dioxyde de carbone, et la solution est portée à ébullition pour chasser le dioxyde de carbone obtenu. Le gaz libéré traverse un réfrigérant et une batterie de purification destinés à éliminer la vapeur d'eau, différents gaz et les constituants volatiles. Le dixoyde de carbone purifié est recueilli dans un flacon absorbeur taré et ce falcon est pesé de nouveau.

INTERFÉRENCES

Le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène, l'arsine, le chlore et d'autres composés volatiles (acide chlorhydrique par exemple) qui peuvent être produits ou libérés par la réaction de l'acide perchlorique avec divers constituants de la prise (chlorures, pyrite, arsénopyrite et autres composés sulfurés par exemple) sont absorbés par l'ascarite et faussent les résultats du dosage du dioxyde de carbone ou de carbone "carbonaté" s'ils ne sont pas éliminés de la phase gazeuse dégagée, avant la récupération du dixoyde de carbone libéré dans le flacon absorbeur taré. La vapeur d'eau crée des interférences, car elle est absorbée par le perchlorate de magnésium anhydre (1-4).

La majeure partie de la vapeur d'eau formée au cours de l'ébullition de la solution pour chasser le dioxyde de carbone est éliminée du courant gazeux par le réfrigérant monté sur la fiole à réaction. L'eau restante est éliminée par passage du gaz dans deux flacons absorbeurs contenant de l'acide sulfurique concentré et du perchlorate de magnésium anhydre. Le dioxyde de soufre est éliminé par passage du gaz dans du peroxyde d'hydrogène et du bioxyde de manganèse granulé (1). On enlève l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré en faisant barboter le gaz dans une solution acidifée de sulfate de cuivre; le reste est absorbé par la pierre-ponce imprégnée de sulfate de cuivre anhydre (1,2,4). Le chlore est retenu par le bioxyde de manganèse granulé (5). L'arsine (AsH_3) est éliminée à la fois par la solution de sulfate de cuivre et par le dioxyde de manganèse (1).

Les réactions suivantes conduisent à l'élimination de certains des constituants gazeux mentionnés précédemment:

$$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$
$$SO_2 + MnO_2 \rightarrow MnSO_4$$
$$2HCl + CuSO_4 \rightarrow CuCl_2 + H_2SO_4$$
$$H_2S + CuSO_4 \rightarrow CuS + H_2SO_4$$
$$2AsH_3 + 3CuSO_4 \rightarrow Cu_3As_2 + 3H_2SO_4$$
$$AsH_3 + 4MnO_2 \rightarrow H_3AsO_4 + 4MnO.$$

Un tube de garde contenant de l'ascarite élimine le dioxyde de carbone de l'air utilisé comme gaz porteur et un flacon contenant de l'ascarite et du perchlorate de magnésium anhydre protège le flacon absorbeur taré et évite une erreur due à l'absorption de dioxyde de carbone et

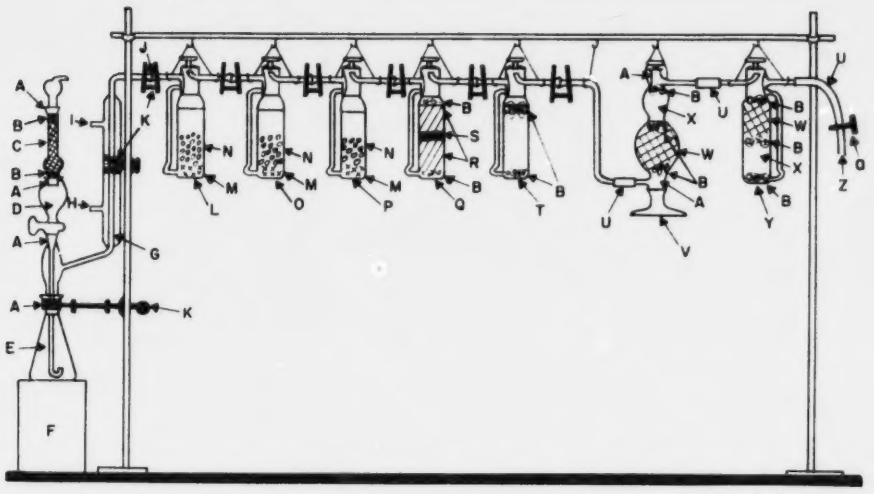

Fig. 1 - Appareil de dosage du dioxyde de carbone ou du carbone "carbonaté"

d'humidité si l'air est refoulé accidentellement pendant l'analyse.

A - Joint rodé
B - Laine de verre
C - Tube de garde contenant de l'ascarite (maille: 20-30)
D - Entonnoir de décantation pour addition d'acide (capacité 100 mL environ)
E - Fiole à réaction (Erlenmeyer de 125 mL)
F - Plaque chauffante
G - Réfrigérant
H - Entrée d'eau
I - Sortie d'eau
J - Joint rodé sphérique
K - Pince
L - Flacon absorbeur (type Nesbitt contenant du peroxyde d'hydrogène à 30 %)
M - Morceaux de verre
N - Billes en verre
O - Flacon absorbeur contenant une solution de sulfate de cuivre à 25 %
P - Flacon absorbeur contenant de l'acide sulfurique concentré
Q - Flacon absorbeur contenant du dioxyde de manganèse et de la pierre ponce granulés
R - Dioxyde de manganèse granulé
S - Pierre ponce imprégnée de sulfate de cuivre
T - Flacon absorbeur contenant du perchlorate de magnésium anhydre (anhydrone)
U - Tube en caoutchouc
V - Flacon absorbeur de dioxyde de carbone (type Fleming) contenant de l'ascarite et du perchlorate de magnésium anhydre
W - Ascarite (maille: 20-30)
X - Perchlorate de magnésium anhydre
Y - Flacon de garde contre l'humidité et le dioxyde de carbone, contenant de l'ascarite (maille: 20-30) et du perchlorate de magnésium anhydre
Z - Tube d'aspiration
a - Pince à vis pour le réglage de l'aspiration

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons contenant environ un minimum de 0,1 % de dioxyde de carbone ou de 0,03 % de carbone "carbonaté".

APPAREILLAGE

APPAREIL DE DOSAGE DU DIOXYDE DE CARBONE OU DE CARBONE "CARBONATÉ". Voir figure 1. Pour minimiser les fuites, utiliser si possible des joints rodés ou à rotules et lubrifier ces joints et tous les robinets avec de la graisse au silicone pour robinets. Vérifier fréquemment les matières utilisées dans la batterie de purification afin de s'assurer qu'elles n'ont pas perdu leur capacité d'absorption.

RÉACTIFS

SOLUTION DE SULFATE DE CUIVRE à 25 % *m/V*. Dissoudre 62,5 g de sulfate de cuivre anhydre dans environ 200 mL d'acide sulfurique à 10 % et diluer à 250 mL avec la même solution.

PIERRE PONCE IMPRÉGNÉE DE SULFATE DE CUIVRE. Agiter la quantité nécessaire de pierre ponce granulée (maille: 10-20) dans un volume approprié de solution de cuivre à 25 %. Laisser reposer le mélange pendant 3-4 h, puis éliminer par décantation la plus grande partie de la solution surnageante. Sécher la pierre ponce obtenue à environ 130°C et conserver dans un flacon sec bien bouché.

ACIDE PERCHLORIQUE à 25 % *V/V*.

EAU (exempte de dioxyde de carbone). Eau fraîchement bouillie et refroidie.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, un essai à blanc devrait être effectué avant l'analyse de la prise d'essai (Remarque 1).

Placer dans la fiole à réaction (fig. 1) 0,25-5 g d'échantillon pulvérisé, selon la teneur présumée en dioxyde de carbone (Remarque 2) et ajouter suffisamment d'eau exempte de dioxyde de carbone pour couvrir l'extrémité inférieure recourbée de l'entonnoir à décantation (Remarque 3). Fixer solidement la fiole à réaction au réfrigérant et à l'entonnoir à décantation. Relier le tube de garde contre le dioxyde de carbone à l'entonnoir et faire circuler de l'eau froide dans le réfrigérant. Relier le tube d'aspiration au tube de sortie en verre recourbé du flacon T, ouvrir le robinet du flacon T et celui de l'entonnoir à décantation et aspirer doucement de l'air exempt de dioxyde de carbone à travers l'appareil pendant 10 min environ pour chasser tout dioxyde de carbone qui serait entré dans la fiole à réaction pendant l'introduction de la prise d'essai. Fermer les robinets de l'entonnoir et du flacon T, enlever le tube d'aspiration et relier le flacon absorbeur taré de dioxyde de carbone (V) (Remarque 4) et le flacon de garde contre l'humidité et le dioxyde de carbone (Y) comme indiqué sur la figure 1.

Ouvrir les robinets des flacons T et Y et les robinets supérieur et inférieur du flacon absorbeur de dioxyde de carbone V, puis détacher l'entonnoir de décantation du tube de garde contre le dioxyde de carbone. Verser dans l'entonnoir 75 mL d'acide perchlorique à 25 %, remonter le tube de garde, ouvrir le robinet de l'entonnoir et faire couler lentement l'acide (Remarque 5) dans la fiole à réaction de sorte qu'il se produise un dégagement régulier de dioxyde de carbone correspondant au passage d'environ 3 bulles par seconde dans le flacon absorbeur L (Remarque 6). Après avoir versé la majeure partie de l'acide ou lorsque l'effervescence diminue, relier le tube d'aspiration à la sortie du flacon Y. Aspirer légèrement (réglage par la pince a), fermer le robinet de l'entonnoir à décantation et chauffer progressivement le contenu de la fiole à réaction jusqu'à ébullition (Remarque 7).

Ouvrir le robinet de l'entonnoir à décantation, faire couler lentement le reste de l'acide à réaction et régler l'aspiration de sorte qu'il passe environ 2 bulles de gaz par seconde dans les flacons. Continuer à faire bouillir à feu doux la solution pendant 5-10 min jusqu'à ce qu'on estime que tout le dioxyde de carbone a été chassé de la solution, puis réduire progressivement le chauffage. Enlever en dernier lieu la source de chaleur et, par aspiration, augmenter légèrement

le débit d'air pour faire circuler un courant d'air lent et constant, exempt de dioxyde de carbone à travers l'appareil. Continuer d'aspirer de l'air dans l'appareil pendant 10-15 min pour le débarrasser de toute trace de dioxyde de carbone, puis enlever le tube d'aspiration Z, fermer les robinets supérieur et inférieur du flacon absorbeur de dioxyde de carbone (V) et les robinets des flacons T et Y de l'entonnoir à décantation. Enlever le flacon V et le placer dans la cage de la balance. Une fois le flacon refroidi, ouvrir quelques instants le robinet inférieur pour uniformiser la pression et peser. Corriger le résultat obtenu pour la prise d'essai en soustrayant celui du blanc.

REMARQUES

1. On devrait effectuer un essai à blanc chaque jour ou plus souvent si l'humidité prévaut. Avant l'essai à blanc ou l'analyse de la prise d'essai, vérifier l'étanchéité de l'appareil. Pour un travail soigné, on peut vérifier l'appareil en déterminant la teneur en dioxyde de carbone d'un carbonate de calcium ou de sodium anhydre pur. Les teneurs théoriques en dioxyde de carbone de ces carbonates sont respectivement de 43,97 % et 41,52 %.
2. La prise d'essai devrait être de 5 g pour les roches et les minéraux silicatés, le grès, le sable siliceux, l'argile et le schiste argileux contenant environ 0,5 % de dioxyde de carbone à cône rouge, 2-3 g devraient être employés pour les prises en contenant plus de 0,5 % environ et de 0,2 à 1 g pour les roches et les minéraux carbonatés ou les minerais et les produits du traitement des minerais contenant des carbonates par exemple calcaire, dolomite, calcite, magnésite, cérusite, withérite, strontianite, rhodochrosite et sidérose).
3. L'extrémité inférieure de la tige de l'entonnoir à décantation est recourbée vers le haut afin d'empêcher l'échappement du dioxyde de carbone à travers le tube et devrait presque toucher le fond de la fiole à réaction.
4. On peut, si on le désire, utiliser deux flacons absorbeurs de dioxyde de carbone tarés dans l'appareil. Ils assurent l'absorption complète du dioxyde de carbone et indiquent le moment où le premier flacon doit être rechargé. Lors du nettoyage du flacon avant le rechargement, prendre garde aux brûlures par la chaleur ou par les caustiques. Pour le nettoyer, le tremper pendant quelque temps dans l'acide chlorhydrique à 10 %, puis le débarrasser de toutes les matières solides par lavage à l'eau et le sécher à l'étude avant de le recharger avec de l'ascarite et du perchlorate de magnésium anhydre.
5. Pour les échantillons contenant une quantité appréciable de carbonate, il faut verser lentement l'acide afin d'éviter un trop violent dégagement de dioxyde de carbone. Si l'échantillon ne contient qu'une faible quantité de carbonate, l'acide peut être versé relativement vite (1,2).
6. Si une remontée du peroxyde d'hydrogène du flacon L ou d'une des solutions des flacons suivants paraît imminente au cours de l'addition de l'acide, verser l'acide plus rapidement ou relier rapidement le tube d'aspiration à la sortie du flacon Y et aspirer légèrement.
7. Étant donné que certains minéraux carbonatés (sidérose $FeCO_3$ par exemple) libèrent très lentement le dioxyde de carbone quand ils sont traités à l'acide à la température ambiante, on ne devrait pas porter trop rapidement la solution à ébullition. Il peut en résulter un trop violent dégagement de dioxyde de carbone et un entraînement de la solution dans le flacon absorbeur contenant du peroxyde d'hydrogène (4).

CALCULS

$$\% \ CO_2 = \frac{I_s - I_B}{\text{masse de la prise (g)}} \times 100$$

où:

I_s = augmentation de la masse (g) du flacon absorbeur de dioxyde de carbone pour la prise d'essai

I_B = augmentation de la masse (g) du flacon absorbeur de dioxyde de carbone pour le blanc

% carbone "carbonaté" = 0,2729 x % CO_2

REFERENCES

1. Ingles, J.C. "Manual of analytical methods for the uranium concentrating plant" (Part III); Mine Branch Monograph 866; Direction des Mines Énergie, Mines et Ressources Canada: Méthode C-1; 1958.

2. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 768-770; 1953.

3. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:298-299; 1962.

4. Peck, L.C. "Systematic analysis of silicates"; U.S. Geol Surv Bull 1170:48-50; 1964.

5. Maxwell, J.A. "Rock and mineral analysis"; New York, Interscience; 437; 1968.

DOSAGE DU CARBONE TOTAL DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT, LES ROCHES ET LES MINÉRAUX SILICATÉS, LES GRÈS, LE SABLE SILICEUX, L'ARGILE ET LE SCHISTE ARGILEUX PAR LA MÉTHODE DE COMBUSTION DIRECTE

PRINCIPE

La présente méthode est basée sur l'oxydation des substances carbonées (graphite et matières organiques) et sur la décomposition des carbonates minéraux en dioxyde de carbone par combustion de la prise d'essai dans une atmosphère d'oxygène exempte d'eau et de dioxyde de carbone. Le gaz obtenu est purifié, séché, recueilli dans une cartouche d'absorption tarée contenant de l'ascarite (amiante imprégnée d'hydroxyde de sodium) et du perchlorate de magnésium anhydre qui absorbent respectivement le dioxyde de carbone et l'eau formée au cours de la réaction du gaz avec l'hydroxyde de sodium. Le carbone total est déterminé indirectement à partir de l'augmentation de la masse de la cartouche d'absorption.

Les réactions qui se produisent sont les suivantes:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$2CO_3 \overset{\text{calcination}}{\rightarrow} 2CO_2 + O_2$$

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$

GÉNÉRALITIÉS

La prise d'essai est couverte d'un mélange d'oxydes de calcium et de plomb et calcinée à haute température dans un tube à combustion dans une atmosphère exempte d'eau et de dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone produit traverse une batterie de purification destinée à éliminer divers gaz et la vapeur d'eau. Le dioxyde de carbone purifié est recueilli dans une cartouche d'absorption tarée qui est pesée une nouvelle fois.

INTERFÉRENCES

Le chlore, le fluor, les oxydes de soufre et les composés acides volatiles qui peuvent être produits au cours de la combustion des prises contenant des composés de chlorures, de fluorures, de sulfates ou de sulfures interfèrent dans le dosage du carbone total, car ils sont absorbés par l'ascarite. La vapeur d'eau crée des interférences, car elle est absorbée par le perchlorate de magnésium anhydre (1-3).

Durant la combustion, on empêche la volatilisation de quantités modérées des gaz et des composés acides mentionnés précédemment en couvrant la prise d'essai d'un fondant de rétention constitué d'un mélange d'oxydes de calcium et de plomb (4). On élimine les petites quantités de chlore et d'oxydes de soufre en excès, qui ne peuvent être retenues par le fondant, en faisant passer le dioxyde de carbone dans une cartouche contenant du dioxyde de manganèse granulé (3). On peut éliminer les grandes quantités d'oxydes de soufre et de composés sulfurés acides en faisant barboter le gaz dans du peroxyde d'hydrogène.

On enlève la vapeur d'eau en faisant passer le gaz dans une cartouche contenant du perchlorate de mangésium anhydre. Une unité de purification contenant de l'ascarite et du perchlorate de magnésium anhydre élimine respectivement le dioxyde de carbone et l'eau de l'oxygène utilisé pour la combustion et comme gaz porteur. Un piège barboteur contenant de l'huile à base de silicone ou de l'acide sulfurique concentré protège la cartouche d'absorption tarée du dioxyde de carbone et de l'humidité de l'air.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons qui contiennent environ de 0,02 à 10 % de carbone, mais les matières à plus fortes teneurs (roches carbonatées par exemple) peuvent être analysées avec une précision acceptable si l'on utilise de plus petites prises d'essai.

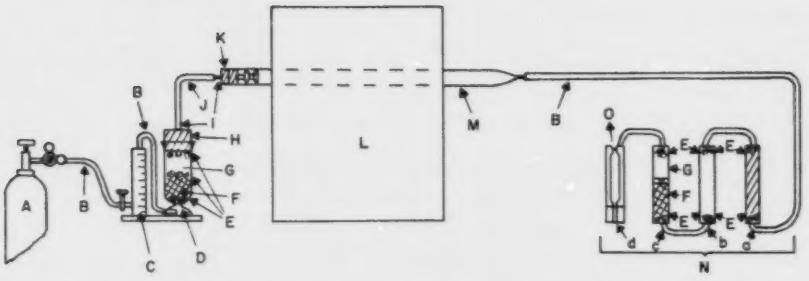

Fig. 1 - Appareil de dosage du carbone total par combustion directe

A - Cylindre d'oxygène avec détendeur à deux étages
B - Tube en caoutchouc
C - Débimètre d'oxygène
D - Unité de purification contenant de l'ascarite (maille: 20-30) et un perchlorate de magnésium anhydre (anhydrone)
E - Laine de verre
F - Ascarite
G - Perchlorate de magnésium anhydre
H - Bouchon en caoutchouc
I - Tube en verre
J - Tube en Tygon (longueur 750 mm)
K - Bouchon en caoutchouc avec déflecteur de chaleur
L - Four électrique à résistance avec dispositif de réglage de température approprié ou à induction avec dispositif indicateur du courant d'alimentation
M - Tube à combustion pour hautes températures
N - Unité de purification et d'absorption du dioxyde de carbone (schéma)
a - Cartouche contenant du dioxyde de manganèse
b - Cartouche contenant du perchlorate de magnésium anhydre
c - Cartouche d'absorption du dioxyde de carbone contenant de l'ascarite et du perchlorate de magnésium anhydre
d - Piège barboteur contenant de l'huile à base de silicone ou de l'acide sulfurique concentré
O - Orifice de sortie de l'oxygène

APPAREILLAGE

APPAREIL DE DOSAGE DU CARBONE TOTAL PAR COMBUSTION DIRECTE. La Figure 1 présente un montage typique. On trouve différents types d'appareil dans le commerce, mais on peut aussi monter facilement un appareil approprié en laboratoire. Les recommandations générales suivantes indiquent les types d'appareil et les substances qui conviennent (5):

a) Appareil de combustion - On peut employer tout appareil pouvant chauffer la prise à la température voulue. La température des fours du type divisé à enroulements chauffants ne dépasse généralement pas 1 200°C; les fours à résistance à éléments chauffants non métalliques et les fours à induction pouvant atteindre plus de 1 400°C. Si l'on utilise un four à induction, il faut qu'il soit muni d'un tube contenant un catalyseur à oxyde de cuivre (catalyseur d'oxydation) chauffé (environ 300°C), destiné à assurer la transformation complète du monoxyde de carbone en dioxyde, ou bien de l'oxyde de cuivre peut être légèrement tassé dans le tube de combustion à l'extrémité où sortent les gaz.

b) Tubes à combustion - On peut utiliser des tubes en porcelaine, mullite, sillimanite, argile ou quartz étanches aux gaz aux températures de travail. Le quartz est susceptible de dévitrification quand il est utilisé de façon intermittante à des températures supérieures à 1 000°C; il peut devenir poreux. Avec les fours à résistance, on utilise généralement des tubes d'environ 750 mm de long, de 32 mm de diamètre intérieur et taillés en pointe à une extrémité.

c) Nacelles de combustion et couvercles - On peut employer des nacelles et des couvercles en alundum, en argile ou en zircon (Remarque 1). Avant usage, on devrait les calciner au préalable à au moins 1 100°C dans l'air ou de préférence dans l'oxygène pendant au moins 15 min jusqu'à l'obtention d'une masse constante, puis les refroidir et les conserver dans un dessiccateur.

d) Unité de purification de l'oxygène - La pureté de l'oxygène ne devrait pas être inférieure à 99,5 %. L'oxygène devrait passer à travers deux détenteurs (environ 200 et 14 à 28 kPa respectivement) ou par un détendeur approprié à double étage pour obtenir un écoulement régulier et convenable. Toute substance organique constitue une impureté indésirable. L'oxygène commercial n'en contient ordinairement pas, et il suffit généralement d'en éliminer l'eau et le dioxyde de carbone en le faisant passer respectivement dans du perchlorate de magnésium anhydre et de l'ascarite. Si l'on craint qu'il ne contienne des substances carbonées, on devrait d'abord le faire passer dans un tube garni d'oxyde de cuivre faiblement tassé et chauffé à 450°C environ.

e) Unité de purification et d'absorption du dioxyde de carbone - On peut utiliser des dispositifs commerciaux à cartouches (par exemple le Burrell Carbotrane représenté schématiquement à la Figure 1) ou une unité semblable à celle qui est illustrée dans la méthode gravimétrique de dosage du dioxyde de carbone ou du carbone "carbonaté" par dégagement avec de l'acide (p. 325 Figure 1, Q à Y). On devrait vérifier fréquemment les cartouches ou les produits employés pour s'assurer qu'ils n'ont pas perdu leur capacité d'absorption.

RÉACTIFS

MÉLANGE FONDANT D'OXYDE DE CALCIUM-OXYDE DE PLOMB à 50 % en masse chacun. Placer dans une grande capsule en silice 25 g d'oxyde de calcium pulvérisé et 25 g d'oxyde de plomb (Pb_3O_4) pulvérisé, bien mélanger et calciner le mélange à environ 80°C dans un four à moufle pendant 1 heure environ. Refroidir, briser les gros morceaux avec un petit pilon et placer le mélange dans une étuve à environ 120°C. Pendant son utilisation, conserver le mélange dans un flacon hermétiquement fermé, dans un dessiccateur.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, un essai à blanc devrait être effectué, après, ou de préférence avant l'analyse de la prise (Remarques 2 et 3).

Porter le four à 1 300 ± 50°C, fermer l'entrée du tube à combustion avec le bouchon en caoutchouc K (Figure 1) et faire passer l'oxygène dans le tube avec un débit d'environ 1 L/min pendant environ 15 min pour chasser l'air et humidité de l'appareil. Maintenir l'arrivée d'oxygène, enlever la cartouche d'absorption de dioxyde de

carbone (c) de l'unité de purification et d'absorption (N) et fermer les tubes d'entrée et de sortie avec un seul morceau de tube en caoutchouc souple. Laisser la cartouche reposer pendant 5 min dans la cage de la balance, puis enlever le tube en caoutchouc et peser rapidement la cartouche.

Placer de nouveau la cartouche pesée dans l'unité de purification et d'absorption, continuer à faire passer de l'oxygène et enlever et repeser la cartouche toutes les 10 min jusqu'à ce que sa masse ne varie sensiblement plus (Remarque 4). Mettre de nouveau la cartouche en place, ouvrir le tube à combustion et y introduire rapidement une nacelle couverte, préalablement calcinée (Remarque 5), contenant 1 g d'échantiilon en poudre couvert de 1 g de mélange fondant d'oxyde de calcium à 50 % et d'oxyde de plomb à 50 % (Remarques 6-8). Pousser la nacelle dans la zone centrale chaude à l'aide d'une tige en acier et refermer immédiatement le tube. Continuer à faire passer l'oxygène à travers le tube pendant 5 min avec un débit d'environ 1 L/min, maintenir l'arrivée d'oxygène, puis enlever la cartouche d'absorption du dioxyde de carbone (c) et la peser de nouveau (Remarque 9). Corriger le résultat obtenu pour la prise d'essai en soustrayant celui de l'essai en blanc.

REMARQUES

1. Le couvercle utilisé est d'ordinaire à manchon, ouvert aux deux extrémités pour permettre le libre accès de l'oxygène; il empêche la détérioration du tube à combustion s'il se produit des éclaboussures pendant la combustion.
2. Si les nacelles et les couvercles ont été préalablement calcinées dans l'oxygène à une température proche de celle qui est utilisée pour la combustion de la prise, l'importance du blanc dépendra principalement de la pureté des oxydes de calcium et de plomb utilisés comme mélange fondant. Elle ne devrait pas dépasser 0,5 mg environ et les blancs successifs doivent concorder à 0,1 à 0,2 mg près.
3. Pour un travail soigné, on devrait, avant l'analyse de la prise, vérifier l'étanchéité et le bon fonctionnement de l'appareil en analysant une prise étalon appropriée de teneur en carbone connue.
4. Après avoir chassé l'air de l'appareil et après l'obtention d'une masse constante pour la cartouche, on peut effectuer l'un après l'autre l'essai à blanc et le dosage du carbone dans la prise étalon (Remarque 3) et dans d'autres prises tel que décrit dans le mode opératoire subséquent, si l'on maintient le débit d'oxygène pendant toute la durée des analyses.
5. Pour éviter la contamination par les mains, on devrait manipuler la nacelle et le couvercle précalcinés avec des pinces propres.
6. L'oxyde de calcium étant hydroscopique, les prises d'essai préablement pesées couvertes du mélange fondant, devraient être conservées dans un dessiccateur jusqu'au moment de leur utilisation. Ce moyen permet d'éviter aussi la contamination de la prise d'essai par la poussière de l'atmosphère.
7. Si l'échantillon ne contient pas de fluorure et ne referme que de faibles quantités de chlorures ou de composés sulfurés, l'addition du mélange fondant n'est pas nécessaire.
8. Le mélange fondant d'oxydes de calcium et de plomb de la cartouche (de l'unité de purification et d'absorption N) contenant du dioxyde de manganèse ne peuvent pas respectivement retenir et éliminer convenablement les oxydes de soufre formés pendant la combustion des prises contenant des quantités relativement importantes de minéraux sulfurés (par exemple les minerais et leurs produits de traitement). On peut analyser les prises à forte teneur en soufre par combustion directe si l'on remplace l'unité de purification et d'absorption (N) par une batterie de purification semblable à celle qui est représentée dans la méthode gravimétrique de dosage du dioxyde de carbone ou du carbone "carbonaté" par dégagement avec l'acide (p.325 Figure 1, L à Y). Si l'on emploie cette batterie, on devrait placer un

piège approprié entre la sortie du tube à combustion et le flacon absorbeur L contenant du peroxyde d'hydrogène afin d'empêcher le reflux de liquide dans le tube à combustion.

On peut aussi éliminer les oxydes de soufre (et les composés halogénés) en faisant passer la gaz formé au cours de la combustion à travers du chromate de plomb granulé placé à la sortie du tube de combustion et chauffé à 300-400°C; on peut éliminer l'anhydride sulfurique en faisant barboter le gaz dans un mélange d'acides chromique et phosphorique; on peut enfin éliminer les anhydrides sulfureux et sulfurique en faisant passer le gaz à travers du gel de silice imprégné d'acide chromique (3).

9. On peut calculer, si nécessaire, la teneur en carbone élémentaire (graphite) et en carbone organique de la prise en faisant la différence entre la teneur en carbone total déterminée par combustion et la teneur en carbone "carbonaté" minéral déterminée par la méthode gravimétrique par dégagement avec l'acide (p. 324). Cette méthode indirecte ne donne cependant pas de résultats satisfaisants lorsque la prise contient une grande quantité de carbone "carbonaté" et seulement une faible teneur en carbone élémentaire et matières carbonées organiques. Le carbone élémentaire et organique peut être déterminé directement par combustion de la façon suivante (3):

Traiter au moins 1 g d'échantillon à l'acide chlorhydrique concentré pour éliminer les carbonates (et certains sulfures), filtrer la solution sur un tampon d'amiante préalablement calciné et transférer quantitativement le résidu sur le tampon. Sécher le tampon et le résidu à 105-110°C, les placer dans une nacelle à combustion (sans ajouter de fondant), couvrir la nacelle et procéder à la combustion et au dosage subséquent du carbone.

Cette méthode peut donner des résultats légèrement faibles si les matières carbonées renferment des constituants volatiles ou solubles dans les acides.

CALCULS

$$\% \text{ C total} = \frac{0{,}2729 \times (I_S - I_B)}{\text{masse de la prise d'essai (g)}} \times 100$$

où:

I_S = augmentation de la masse (g) de la cartouche d'absorption de dioxyde de carbone pour la prise

I_B = augmentation de la masse (g) de la cartouche d'absorption de dioxyde de carbone pour le blanc

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être employée pour le dosage du carbone dans le fer, l'acier et les alliages ferreux et non ferreux si un métal "accélérateur" approprié est utilisé comme fondant pendant la combustion (1,6).

RÉFÉRENCES

1. Furnam, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:288-292; 1962.

2. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 770-775; 1953.

3. Maxwell, J.A. "Rock and mineral analysis"; New York, Interscience; 229-230, 431, 436-438; 1968.

4. Référence 3 ci-dessus, p 220.

5. American Society for Testing and Materials. "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E50-68:228-290; 1971.

6. Référence 5 ci-dessus; pp 11-13, 77-78, 220.

DOSAGE DU CHLORURE DANS LES CONCENTRÉS D'URANIUM PAR PRÉCIPITATION PAR LE NITRATE D'ARGENT

PRINCIPE

On dose le chlorure en le pesant sous forme de chlorure d'argent après la précipitation par le nitrate d'argent à partir d'un milieu d'acide nitrique dilué (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est traité à l'acide nitrique dilué pour dissoudre les chlorures solubles et la matière insoluble dans les acides est ensuite éliminée par filtration. Le chlorure qui se trouve dans le filtrat est précipité par le nitrate d'argent et le précipité est séparé par filtration, séché et pesé.

INTERFÉRENCES

Le bromure, l'iodure, le thiocyanate, le sulfure, le thiosulfate, le ferrocyanure et le ferricyanure interfèrent dans cette méthode car ils forment aussi des composés d'argent qui sont insolubles dans l'acide nitrique dilué. Le plomb, le palladium et le chrome (III) interfèrent car ils forment des chlorures insolubles mais ils sont oxydés à l'état divalent pendant le traitement initial de l'échantillon à l'acide nitrique. Le cuivre (II) et le mercure (II) n'interfèrent pas car ils forment des chlorures solubles. Le bismuth, l'antimoine et l'étain peuvent hydrolyser au cours de la précipitation du chlorure d'argent et éventuellement contaminer le précipité.

Il ne faudrait pas que de grandes quantités de nitrate d'argent et de nitrates alcalins et alcalino-terreux soient présentes pendant la précipitation du chlorure sous forme de chlorure d'argent car ils contaminent le précipité et augmentent sa solubilité. Le chlorure d'argent ne devrait pas être exposé à la lumière fluorescente ou à celle du soleil pendant la précipitation et les opérations suivantes car la chlorine est libérée. Elle se retransforme en grande partie en ions chlorure et, en présence de nitrate d'argent en excès, on obtient une erreur positive due probablement à la formation d'oxyde d'argent insoluble (2). Le fluorure, le chromate, l'arsenate, le phosphate et le carbonate n'interfèrent pas (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant 0,2 % environ ou plus de chlore.

RÉACTIFS

SOLUTION DE NITRATE D'ARGENT à 1,7 % *m/V*.

SOLUTION DE NITRATE D'ARGENT à 0,003 % *m/V*. Ajouter 2 mL de solution de nitrate d'argent 1,7 % à 1 L d'eau.

ACIDE NITRIQUE à 1 % et 0,06 % *V/V*.

MODE OPÉRATOIRE

Selon la teneur prévue en chlorure, placer 0,5 à 2 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 250 mL (Remarque 1) et ajouter environ 100 mL d'eau et 5 mL d'acide nitrique concentré. Chauffer le mélange dans un bain-marie pendant environ 30 min et remuer de temps à autre pour accélérer la dissolution des matières solubles dans les acides. Filtrer (papier Whatman n° 42) la solution dans un bécher de 250 mL et bien laver le bécher, le papier et le résidu avec de l'acide nitrique à 1 %. Jeter le papier et le résidu. Refroidir le filtrat à la température ambiante, puis en le remuant constamment, ajouter lentement suffisamment de solution de nitrate d'argent à 1,7 % pour précipiter le chlorure (Remarques 2 et 3). Chauffer la solution jusqu'au point d'ébullition et la remuer vigoureusement pour coaguler le précipité de chlorure d'argent. Laisser la solution reposer pendant 30 min ou de préférence pendant toute la nuit dans un emplacement à l'abri de la lumière puis filtrer par succion la solution qui surnage à travers un creuset taré finement poreux en verre fritté. Retenir autant de précipité que possible dans le bécher et le laver 3 ou 4 fois par décantation avec la solution de nitrate d'argent à 0,003 %. Transvaser le précipité quantitativement dans le creuset, laver le creuset et le précipité avec l'acide nitrique à 0,06 % jusqu'à ce que le précipité ne contienne plus d'argent (Remarque 4), puis laver le précipité deux

fois avec de l'eau pour enlever l'acide nitrique (Remarque 5). Sécher le précipité dans le noir (Remarque 3) pendant environ 2 heures à 110-120°C, puis refroidir le creuset dans un dessiccateur conservé dans le noir et le peser. Répéter les étapes de séchage et de pesage jusqu'à ce que l'on obtienne une masse constante (Remarques 6 et 7).

REMARQUES

1. Le chlorure présent sous forme de chlorate n'est pas dosé par cette méthode à moins que le chlorate ne soit réduit à l'état de chlorure. On peut procéder à cette transformation en faisant fondre l'échantillon avec du carbonate de sodium. Si l'échantillon contient du chlorate, procéder comme suit (1):

   Placer l'échantillon dans un creuset en platine de 30 mL, ajouter 10 g de carbonate de sodium et mélanger soigneusement. Couvrir le creuset avec un couvercle en platine, fondre le mélange au-dessus d'un chalumeau et laisser le produit de fusion se refroidir. Placer le creuset et le couvercle dans un bécher de 400 mL couvert contenant 80 mL d'eau et 17 mL d'acide nitrique concentré. Lorsque le produit de fusion est dissous, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés soigneusement avec de l'eau et faire bouillir la solution pour éliminer le dioxyde de carbone. Laisser refroidir la solution à la température ambiante, puis procéder à l'addition de la solution de nitrate d'argent et au traitement de la solution comme décrit.

   Il faut à peu près 12 mL d'acide nitrique concentré pour neutraliser 10 g de carbonate de sodium.

2. L'addition d'un excès important de nitrate d'argent devrait être évitée car il est absorbé par le précipité de chlorure d'argent et il accroît sa solubilité. Pour cette raison, le précipité devrait aussi être formé lentement par addition graduelle de la solution de nitrate d'argent à une solution froide (2,3). Pour vérifier que la précipitation est achevée, laisser le précipité reposer après avoir ajouté environ 10 mL de solution de nitrate d'argent, puis ajouter quelques gouttes de solution de nitrate d'argent à la solution qui surnage. L'absence d'un précipité blanc ou d'une opalescence indique que tout le chlorure est précipité. Si la précipitation n'est pas totale, continuer de la même façon de vérifier la solution surnageante après avoir ajouté des portions de 2 ou 3 mL de solution de nitrate d'argent, jusqu'à ce que la précipitation soit terminée.
3. Étant donné que le chlorure d'argent est sensible à la lumière et qu'il libère la chlorine si on l'expose de façon permanente à une lumière forte (c'est-à-dire une lumière fluorescente ou la lumière du soleil) il convient de procéder à la précipitation et à toutes les opérations suivantes avec le précipité dans une lumière incandescente diffuse (1-3).
4. Le précipité est dénué d'argent lorsque l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré à une petite portion de solution de lavage présente une très faible opalescence ou l'aspect d'une solution claire.
5. Il faut éviter un lavage excessif du précipité à l'eau car le chlorure d'argent est légèrement soluble dans l'eau (c'est-à-dire 1,4 mg/L à la température ambiante (1,2).
6. Si le précipité semble sombre, l'humidifier avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré et sécher à nouveau le creuset et le précipité pour éliminer l'excès d'acide (3).
7. On peut éliminer le chlorure d'argent du creuset en le traitant à l'hydroxyde d'ammonium concentré ou à l'acide chlorhydrique (3).

CALCULS

$$\% \text{ Cl} = \frac{0{,}2474 \times \text{masse du précipité séché (g)}}{\text{masse de l'échantillon (g)}} \times 100$$

RÉFÉRENCES

1. Ingles, J.C. "Manual of analytical methods for the uranium concentrating plant" (Part III); Mines Branch Monograph 866; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; Method Cl-1; 1958.

2. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 205-207, 726-731; 1953.

3. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:328-329; 1962.

DOSAGE DU CUIVRE DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR ÉLECTROGRAVIMÉTRIE

PRINCIPE

La présente méthode consiste à la séparation de certains éléments de matrice, d'avec le cuivre par précipitation sous forme de sulfates, de chlorures, de sulfures et d'oxydes hydratés, ou à la séparation du cuivre par précipitation sous forme de thiocyanate cuivreux. Le cuivre est alors dosé par gravimétrie sous forme de métal après électro-déposition sur une cathode en toile de platine tarée dans un milieu d'acide sulfurique-acide nitrique dilué (1).

GÉNÉRALITÉS

La prise d'essai est décomposée par les acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique. L'arsenic, l'antimoine, le mercure, l'étain, et le sélénium sont éliminés par volatilisation sous forme de bromure à partir d'un milieu d'acide sulfurique. Le sulfate de plomb et les matières insolubles dans les acides sont en dernier lieu séparés par filtration. L'argent et le plomb résiduels sont ensuite enlevés du filtrat sous forme de chlorures insolubles. Les matières insolubles dans les acides sont fondues avec du pyrosulfate de potassium et le produit fondu est dissous dans l'eau. On sépare le plomb et l'argent du cuivre résiduel dans la solution obtenue, sous forme de chlorures, et le filtrat est combiné à la solution principale.

En présence de platine, de palladium, d'or et de tellure, le cuivre, les éléments susmentionnés et certains autres groupes du cuivre et de l'arsenic sont précipités sous forme de sulfures et séparés par filtration d'avec le fer et divers autres éléments. Le précipité est traité par digestion dans une solution de sulfure de sodium et d'hydroxyde de sodium et les sulfures insolubles de cuivre, de cadmium, de bismuth, de palladium et de plomb sont séparés par filtration d'avec l'or, le tellure et une certaine quantité de platine. Le précipité obtenu est traité par digestion dans l'acide nitrique dilué pour dissoudre le sulfure de cuivre, et la solution est filtrée pour éliminer le sulfure de palladium et toute trace de sulfures d'étain, de platine ou d'or. On sépare, si nécessaire, le bismuth du cuivre contenu dans le filtrat par double précipitation sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium. Le cuivre est en dernier lieu déposé par électrolyse sur une cathode en toile de platine dans un milieu d'acide sulfurique-acide nitrique dilué, et la cathode est séchée et pesée.

En l'absence de platine, de palladium, d'or et de grandes quantités de tellure, le cuivre de la solution combinée obtenue après séparation de l'argent et du plomb est en dernier lieu précipité sous forme de thiocyanate cuivreux dans un milieu d'acide chlorhydrique-acide tartrique dilué et séparé par filtration d'avec le bismuth, le fer et l'arsenic, l'antimoine et l'étain résiduels. Le précipité est calciné et le résidu dissous dans l'acide nitrique dilué. Le cuivre est en dernier lieu déposé par électrolyse à partir de la solution obtenue.

INTERFÉRENCES

L'arsenic, l'antimoine, l'étain, le molybdène, le bismuth, le mercure, l'argent, l'or, les métaux du groupe de platine et le sélénium et le tellure à l'état tétravalent interfèrent dans le dosage du cuivre, car dans une certaine mesure ils se déposent en même temps sur une cathode en platine. De grandes quantités de fer interfèrent en empêchant le cuivre de se déposer complètement (2,3).

On évite l'interférence due à l'arsenic, à l'antimoine, à l'étain, au mercure et au sélénium en volatilisant ces éléments sous forme de bromures à partir d'un milieu d'acide bromhydrique-acide sulfurique (4). On évite également l'interférence due à l'argent en le précipitant sous forme de chlorure (1). L'interférence due au fer, au molybdène, au bismuth, à l'étain, à l'antimoine et à l'arsenic peut être éliminée par séparation du cuivre d'avec ces éléments et d'avec le cobalt, le nickel, le zinc, le cadmium, le manganèse et le tungstène par précipitation sous forme de thiocyanate cuivreux. Le plomb, l'or, le tellure

et les métaux du groupe du platine (ainsi que l'argent, le mercure et le sélénium s'ils sont présents lors de la précipitation) ne sont pas séparés par cette technique et coprécipitent dans une certaine mesure avec le thiocyanate cuivreux (1,3,5).

L'or et les métaux du groupe du platine interfèrent dans la méthode au thiocyanate cuivreux. Le plomb n'interfère pas, car au cours de l'électrolyse il se dépose à l'anode sous forme de dioxyde. On évite l'interférence due à des quantités de tellure jusqu'à 10 mg environ durant l'électrolyse en l'oxydant en tellure hexavalent avec le permanganate de potassium et en effectuant l'électrolyse en présence de manganèse (II). Le manganèse (II) est oxydé en permanganate à l'anode, ce qui maintient le tellure à l'état oxydé et empêche qu'il ne se dépose au cours de l'électrolyse (2,6).

On évite l'interférence due au platine, au palladium, à l'or, au molybdène et à de grandes quantités de fer et de tellure en séparant le cuivre et ces éléments interférants susmentionnés d'avec le fer par précipitation sous forme de sulfures dans un milieu d'acide chlorhydrique 0,4-0,5 M; les sulfures d'éléments interférants coprécipités sont ensuite séparés du cuivre par digestion du précipité mixte de sulfures dans les milieux de sulfure de sodium alcalin (1,3,5) et d'acide nitrique 2 M (2). Le cadmium et le bismuth ne sont pas séparés du cuivre par cette technique. L'interférence due au bismuth est éliminée en séparant cet élément du cuivre par précipitation sous forme d'oxyde hydraté dans un milieu ammoniacal (1,3). Le cadmium ne produit pas d'interférence (1).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons contenant environ 0,5 % ou plus de cuivre.

APPAREILLAGE

APPAREIL D'ÉLECTRODÉPOSITION AVEC AGITATEUR MAGNÉTIQUE.

UNITÉ D'ÉLECTROLYSE. Illustrée à la figure 1.

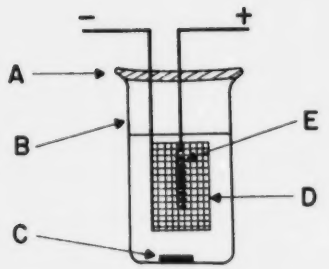

Fig. 1 - Unité d'électrolyse

A - Verre de montre fendu
B - Bécher à électrolyse (180 mL)
C - Barreau aimanté revêtu de Téflon
D - Cathode en toile de platine (maille: 40, diamètre 30 mm, hauteur 50 mm)
E - Anode spirale en platine (diamètre du fil 1-2 mm, diamètre de la spirale 12 mm, hauteur 50 mm)

RÉACTIFS

SOLUTION DE NITRATE FERRIQUE à 15 % *m/V*. Dissoudre 15 g de nitrate ferrique non anhydraté [$Fe(NO_3)_3.9H_2O$)] dans de l'eau et diluer à 100 mL.

SOLUTION DE NITRATE MANGANEUX à 3 % *m/V*. Dissoudre 3 g de nitrate manganeux hexanhydraté dans de l'eau et diluer à 100 mL.

EAU DE BROME. Eau saturée avec du brome.

SOLUTION ACIDE NITRIQUE-EAU DE BROME. Mélanger 50 mL d'eau de brome avec 50 mL d'acide nitrique concentré.

SOLUTION DE THIOCYANATE DE POTASSIUM ET DE SULFITE DE SODIUM à 2 % *m/V* chacun. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM à 2 % *m/V*.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 5 % *m/V*.

SULFURE D'HYDROGÈNE (cylindre).

SOLUTION DE LAVAGE DE SULFURE D'HYDROGÈNE. Acide chlorhydrique à 1 % saturé de sulfure d'hydrogène.

SOLUTION DE LAVAGE DE SULFURE DE SODIUM ET D'HYDROXYDE DE SODIUM. Dissoudre 30 g d'hydroxyde de sodium dans 1 L d'eau et saturer la solution avec du sulfure d'hydrogène. Ajouter 3 g d'hydroxyde de sodium, agiter pour dissoudre et conserver la solution dans un flacon laveur.

ACIDE NITRIQUE à 13 % *V/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 5 % *V/V*.

SOLUTION DE THIOCYANATE DE POTASSIUM ET DE SULFITE DE SODIUM à 0,2 % *m/V* chacun. Préparer une solution fraîche selon les besoins.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

COMPRIMÉS DE SULFAMATE D'AMMONIUM (1 g).

MODE OPÉRATOIRE

A - Séparation au sulfure d'hydrogène en présence de platine, de palladium, d'or et de tellure

a) En l'absence de bismuth

Dans un bécher en Téflon de 250 mL introduire 0,25-1 g d'échantillon pulvérisé contenant environ 5-200 mg de cuivre (Remarque 1) et ajouter des volumes de 10 mL d'eau, d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique concentrés. Placer un couvercle en Téflon sur le bécher et faire bouillir jusqu'à décomposition complète des matières solubles (Remarque 2). Refroidir, et ajouter 10 mL d'acide bromhydrique concentré et 20 mL d'acide sulfurique à 50 %. Faire bouillir pendant quelques minutes, enlever le couvercle et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Ajouter des volumes de 10 mL d'acide chlorhydrique et d'acide bromhydrique concentrés, évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique, puis répéter les opérations de lavage et d'évaporation pour assurer l'élimination complète des acides fluorhydrique, chlorhydrique et bromhydrique. Refroidir, ajouter environ 25 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles.

Transvaser la solution et le résidu éventuel dans un bécher en pyrex de 250 mL et, sans cuire, évaporer la solution à sec. Ajouter 20 mL d'eau et 2 mL d'acide nitrique concentré, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels et filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 30) dans un bécher de 400 mL. Transférer quantitativement le résidu sur le papier filtre et bien laver le papier et le résidu à l'eau chaude (Remarque 3). Mettre de côté le papier et le résidu ainsi que le bécher. Ajouter au filtrat 5 mL d'acide sulfurique à 50 %, et évaporer aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau et, sans cuire, évaporer la solution à sec. Ajouter 20 mL d'eau et 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 30) dans un bécher de 400 mL et bien laver le bécher, le papier et le précipité à l'eau chaude. Jeter le papier et le précipité.

Placer le papier filtre contenant le résidu initial dans un creuset en porcelaine de 30 mL (Remarque 4), brûler le papier et calciner à basse température. Faire fondre le résidu avec 2-3 g de pyrosulfate de potassium, refroidir et mettre le creuset et son contenu dans le premier bécher de 250 mL en pyrex. Ajouter environ 75 mL d'eau, chauffer à feu doux jusqu'à dissolution complète du produit fondu, puis enlever le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau chaude. Ajouter 2 mL d'acide nitrique concentré et 5 mL d'acide sulfurique à 50 % à la solution obtenue et évaporer aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution à sec. Ajouter 20 mL d'eau et 2 mL d'acide chlorhydrique concentré, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles et filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 30) dans le bécher contenant la solution principale. Bien laver le bécher, le papier et le précipité à l'eau chaude et jeter le papier et le précipité.

Réduire le volume de la solution combinée à environ 100 mL par évaporation, ajouter 3 mL d'acide chlorhydrique concentré, porter à ébullition et faire passer du sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 15 min pour précipiter le cuivre et divers autres éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic. Diluer la solution à 150 mL

avec de l'eau et continuer à faire passer du sulfure d'hydrogène dans la solution pendant encore 10 min pour assurer la précipitation complète du cuivre. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 42) (Remarque 5) et bien laver le bécher, le papier et le précipité avec la solution froide de lavage au sulfure d'hydrogène (Remarque 6). Jeter le filtrat et les solutions de lavage.

À l'aide d'un jet d'eau chaude, transvaser la masse du précipité dans le bécher où a été effectuée la précipitation. Placer le bécher sous l'entonnoir, dissoudre la petite quantité de précipité restant sur le papier filtre en employant 20 mL de solution acide nitrique - eau de brome. Bien laver le papier à l'eau chaude, et le jeter. Ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 50 % à la solution obtenue et évaporer aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau et, sans cuire, évaporer la solution à sec. Ajouter au résidu 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et 30 mL d'eau, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles et diluer la solution à environ 100 mL avec de l'eau. Faire passer du sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 30 min, filtrer et laver le papier et le précipité tel qu'indiqué précédemment (Remarque 7).

À l'aide d'un jet d'eau chaude, transférer de nouveau la masse du précipité dans le bécher et diluer le mélange à 125 mL avec de l'eau. Ajouter 3 g d'hydroxyde de sodium, agiter pour dissoudre et traiter le mélange par digestion sur une plaque chauffante pendant 15 min environ. Faire passer du sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 15 min, ajouter de nouveau 2 g d'hydroxyde de sodium et agiter pour dissoudre. Filtrer la solution obtenue sur le même papier filtre et bien laver le bécher, le papier et le précipité avec la solution de lavage au sulfure de sodium et à l'hydroxyde de sodium. Jeter le filtrat et les solutions de lavage.

Recueillir de nouveau le gros du précipité dans le bécher, diluer le mélange à environ 90 mL avec de l'eau et ajouter 13 mL d'acide nitrique concentré. Réchauffer le mélange pour dissoudre le sulfure de cuivre, filtrer la solution sur le même papier filtre et bien laver le bécher, le papier et le précipité avec de l'acide nitrique à 13 %. Jeter le papier et le précipité. Ajouter 7 mL d'acide sulfurique à 50 % à la solution obtenue et évaporer aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution à sec. Ajouter environ 50 mL d'eau, 6 mL d'acide sulfurique à 50 % et 2 mL d'acide nitrique concentré et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un bécher à électrolyse de 180 mL contenant un barreau amianté revêtu de Téflon, et diluer à 100 mL avec de l'eau.

Brancher sur l'appareil d'électrodéposition, une cathode en toile de platine propre tarée et une anode en platine propre tel qu'illustré à la Figure 1 (Remarque 8) et plonger les électrodes dans la solution de sorte que la cathode soit presque entièrement immergée. Couvrir le bécher avec un verre de montre fendu, mettre l'agitateur en marche et électrolyser la solution avec un courant de 2 ampères et sous une tension de 4-5 volts pendant environ 45 min ou jusqu'à ce que la couleur bleue du cuivre ait entièrement disparu (Remarque 9). Ajouter un comprimé de sulfamate d'ammonium (Remarque 10), continuer l'électrolyse pendant encore 15 min, puis enlever le verre de montre, rincer les tiges des électrodes et les parois du bécher avec de l'eau et ajouter suffisamment d'eau pour couvrir la cathode. Continuer l'électrolyse jusqu'à ce que tout le cuivre se soit déposé, c'est-à-dire lorsqu'il ne se dépose plus sur la surface nouvellement immergée de la cathode, ou sur la surface de la tige de l'électrode nouvellement immergée, lorsque le niveau de la solution augmente par addition d'eau. Sans couper le courant, enlever graduellement les électrodes de la solution tout en dirigeant le jet d'eau d'un flacon laveur sur la partie émergée de la cathode (Remarque 11). Détacher la cathode, la plonger dans un bécher d'eau pour enlever l'acide, puis dans deux béchers successifs contenant de l'alcool éthylique ou méthylique pour enlever l'eau. Sécher la cathode dans une étuve à 100-110°C pendant 3 min (Remarques 12 et 13), refroidir dans un dessiccateur et peser (Remarque 14).

b) En présence de bismuth

Après la digestion dans l'acide nitrique à 13 % du précipité mixte de sulfures obtenu par passage du sulfure d'hydrogène dans la solution alcaline d'hydroxyde de sodium et l'évaporation de la solution obtenue aux fumées d'anhydride sulfurique, refroidir et diluer la solution à environ 100 mL avec de l'eau. Si nécessaire (Remarque 15), ajouter 1-2 mL de solution de nitrate ferrique à 15 % et porter la solution à ébullition. En utilisant un papier tournesol comme indicateur, neutraliser approximativement la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré et ajouter 5 mL en excès. Faire bouillir la solution obtenue pendant quelques minutes pour coaguler le précipité, laisser déposer le précipité et filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 600 mL. Bien laver le bécher, le papier et le précipité avec une solution d'hydroxyde d'ammonium à 5 % puis mettre le filtrat de côté.

À l'aide d'un jet d'eau chaude, transférer le gros du précipité dans le bécher où a été effectuée la précipitation. Placer le bécher sous l'entonnoir et dissoudre la petite quantité de précipité restant sur le papier filtre en employant une solution chaude d'acide nitrique à 13 %. Bien laver le papier à l'eau chaude et jeter le papier. Si nécessaire, ajouter suffisamment d'acide nitrique concentré pour dissoudre le précipité, puis ajouter 5 mL en excès et précipiter de nouveau, filtrer et laver le précipité tel qu'indiqué précédemment. Recueillir le filtrat et les solutions de lavage dans le bécher contenant le filtrat initial et jeter le papier et le précipité.

Réduire le volume des filtrats combinés à environ 150 mL par évaporation, ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 50 % et des volumes de 20 mL d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher et faire bouillir la solution pendant environ 30 min pour détruire les sels d'ammonium. Enlever le couvercle, réduire le volume de la solution à environ 50 mL par évaporation, puis répéter le traitement avec des volumes de 10 mL d'acides nitrique et chlorhydrique et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution à sec. Ajouter environ 50 mL d'eau, 6 mL d'acide sulfurique à 50 % et 2 mL d'acide nitrique concentré et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Transvaser la solution obtenue dans un bécher à électrolyse de 180 mL contenant un barreau aimanté revêtu de Téflon, diluer à 100 mL avec de l'eau et procéder à l'électrolyse tel qu'indiqué dans le mode opératoire A a).

B - Séparation du thiocyanate cuivreux en l'absence de platine, de palladium, d'or et de 10 mg ou plus de tellure

Après la décomposition de la prise d'essai et la séparation de l'argent et du plomb du filtrat initial et de la solution du résidu insoluble par précipitation sous forme de chlorures tel qu'indiqué dans le mode opératoire A a), réduire le volume des filtrats combinés à environ 150 mL par évaporation (Remarque 16). Ajouter avec précaution la solution d'hydroxyde de sodium à 5 % jusqu'à ce qu'un précipité persistant commence à se former, puis ajouter goutte à goutte suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre ce précipité. Ajouter 1 mL en excès (Remarque 17), puis 2-3 g d'acide tartrique et agiter pour dissoudre. Ajouter 2 g de sulfite de sodium, diluer à environ 200 mL avec de l'eau (Remarque 18) et chauffer la solution presqu'au point d'ébullition. À l'aide d'une burette, tout en agitant, ajouter goutte à goutte la solution de thiocyanate de potassium à 2 % jusqu'à ce que le thiocyanate cuivreux cesse de précipiter, puis ajouter un excès trois fois plus grand (Remarque 19) et laisser reposer la solution pendant 4 h ou de préférence jusqu'au lendemain. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 42), transférer quantitativement le précipité sur le papier filtre et bien laver le papier et le précipité avec la solution froide de thiocyanate de potassium à 0,2 % - sulfite de sodium à 0,2 %. Jeter le filtrat et les eaux de lavage.

Placer le papier et le précipité dans un creuset en porcelaine de 30 mL, brûler le papier et calciner à basse température. Refroidir, ajouter 10 mL d'eau et 2 mL d'acide nitrique concentré, chauffer à feu doux pour dissoudre le résidu

et transvaser la solution obtenue dans un bécher à électrolyse de 180 mL contenant un barreau aimanté revêtu de Téflon. Ajouter 6 mL d'acide sulfurique à 50 % et diluer la solution à environ 90 mL avec de l'eau. Ajouter goutte à goutte la solution de permanganate de potassium à 2 % jusqu'à l'obtention d'une teinte rose pâle permanente, puis ajouter 5 mL de solution de nitrate manganeux à 3 % et procéder à l'électrolyse tel qu'indiqué dans le mode opératoire A a).

REMARQUES

1. Cette méthode ne permet pas de traiter de façon pratique plus de 200 mg environ de cuivre en raison de la grande masse de précipité mixte de sulfure ou de thiocyanate cuivreux.
2. Si la prise d'essai contient une quantité appréciable de sulfures, il peut être nécessaire d'ajouter une quantité supplémentaire d'acides chlorhydrique et nitrique pour obtenir une décomposition complète.
3. La calcination et la fusion du résidu insoluble dans les acides peuvent être supprimées en présence d'une faible quantité de résidu légèrement coloré.
4. Les résidus contenant des sulfates, des sulfures ou d'autres sels d'éléments facilement réductibles (plomb, argent, mercure, bismuth, antimoine, étain et arsenic par exemple) ne devraient pas être calcinés dans des creusets en platine. Ces éléments peuvent être réduits à l'état métallique par le carbone du papier filtre ou par les gaz réducteurs de la flamme et s'allier par la suite au creuset et le contaminer.
5. Le sulfure cuivreux étant facilement oxydé ou transformé à l'état colloïdal, la solution devrait toujours atteindre au moins les deux tiers de la hauteur du papier filtre afin que le précipité de sulfure ne soit exposé à l'air (5).
6. Si la quantité de précipité obtenue est faible, on peut supprimer la nouvelle précipitation des sulfures mixtes et la séparation au sulfure d'hydrogène en milieu alcalin. De préférence, bien laver le précipité avec la solution de sulfure de sodium-hydroxyde de sodium et continuer tel qu'indiqué.
7. Si la prise ne contient que de faibles quantités d'arsenic, d'antimoine, d'étain, de molybdène, de sélénium ou de tellure, supprimer la séparation au sulfure d'hydrogène en milieu alcalin, bien laver le précipité avec la solution de sulfure de sodium-hydroxyde de sodium et continuer tel qu'indiqué.
8. On peut ordinairement éliminer les dépôts métalliques des cathodes en toile de platine par traitement à l'acide nitrique concentré ou par une solution chaude à 30 %. Après avoir bien lavé la cathode à l'eau, la sécher à 110-200°C, refroidir et peser avant l'électrolyse. Le dioxyde de plomb peut être éliminé des anodes en platine par traitement à l'acide nitrique dilué contenant du peroxyde d'hydrogène.
9. Une électrodéposition lente, sans agitation, donne un résultat plus précis dans le dosage du cuivre (1-3). Dans ce cas, électrolyser la solution pendant environ 16 h, ou de préférence toute la nuit en utilisant un courant de 0,5-0,6 ampères sous une tension d'environ 2 volts. Ajouter un comprimé de sulfamate d'ammonium à la disparition de la couleur du cuivre et procéder tel qu'indiqué jusqu'à ce que tout le cuivre se soit déposé.
10. Si l'acide nitrique ajouté à la solution de prise avant l'électrolyse n'est pas fraîchement bouilli pour éliminer l'acide nitreux, on devrait ajouter du sulfamate d'ammonium pour détruire l'acide nitreux que peut contenir l'électrolyte. L'acide nitreux empêche que le cuivre ne se dépose complètement et dissout également le cuivre déposé (3).
11. Puisque le dépôt de cuivre se dissout partiellement en présence d'acide, on ne devrait pas couper le courant tant que les électrodes sont dans la solution acide et on devrait bien laver la cathode avec de l'eau pour enlever l'acide.
12. Ne pas prolonger le séchage de la cathode à 100-110°C, car une oxydation du cuivre peut en résulter.
13. Le dépôt de cuivre doit être adhérent, soyeux et de couleur rose saumon. Une couleur mate

révèle une oxydation ou la présence d'éléments étrangers. S'il est sombre ou paraît spongieux ou cristallin, le dissoudre dans 100 mL d'acide nitrique à 2 %, ajouter 6 mL d'acide sulfurique à 50 % et électrolyser de nouveau la solution.

14. Pour un travail précis, on devrait évaporer à sec l'électrolyte restant après le dépôt du cuivre puis doser le cuivre résiduel qu'il contient, soit par absorption atomique (p. 34), soit par analyse spectrophotométrique à la cuproine (p.146). On tient compte de la quantité de cuivre obtenue en calculant le résultat final.

15. En présence d'une très faible quantité de bismuth, il est avantageux d'ajouter une petite quantité de fer (III) comme substance d'entraînement, puis de coprécipiter l'oxyde de bismuth hydraté (3). Chaque millilitre de solution de nitrate ferrique non anhydraté à 15 % contient environ 21 mg de fer (III).

16. Si la prise d'essai contient une quantité appréciable de tungstène, les composés de tungstène insolubles qui ont peut-être précipité au cours de l'évaporation de la solution se dissoudront de nouveau complètement pendant le chauffage subséquent de la solution.

17. On ne devrait pas ajouter plus de 1 mL d'acide chlorhydrique concentré, car la précipitation du cuivre sous forme de thiocyanate cuivreux n'est complète qu'en milieu faiblement acide. Le précipité manifeste une solubilité appréciable dans les solutions contenant un excès d'acide (7).

18. En ce point, si la solution ne dégage pas une forte odeur de dioxyde de soufre, rajouter du sulfite de sodium pour assurer la réduction complète du cuivre.

19. Il est nécessaire d'opérer en présence d'un excès de thiocyanate de potassium pour que la précipitation du thiocyanate cuivreux soit complète, mais un trop grand excès est nuisible, car le précipité est partiellement soluble dans les solutions à fortes teneurs en thiocyanate. La concentration du thiocyanate de potassium en excès ne devrait pas dépasser 0,05 M (soit environ 1 g dans 200 mL de solution) (7). D'après la réaction

$$2\,Cu^{+} + 2\,KSCN \rightarrow 2CuSCN + 2K^{+},$$

200 mg de cuivre réagissent avec 306 mg de thiocyanate de potassium (soit 15,3 mL de solution à 2 %).

$$\% \text{ Cu} = \frac{\text{masse de dépôt séché (g)}}{\text{masse de la prise d'essai (g)}} \times 100$$

RÉFÉRENCES

1. Ingles, J.C. "Manual of analytical methods for the uranium concentrating plant" (Part III); Mines Branch Monograph 866; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; Method Cu-1; 1958.

2. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II): New York, Interscience; 3:9-10, 15-16, 24-26; 1961.

3. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:398-404; 1962.

4. Sandell, E.G. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York, Interscience; 72-74; 1959.

5. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 243-253; 1953.

6. American Society for Testing and Materials. "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E121-60:607; 1971.

7. Kolthoff, I.M. et Sandell, E.B. "Textbook of quantitative inorganic analysis" (Revised ed); New York; MacMillan; 701; 1948.

DOSAGE DU MAGNÉSIUM DANS LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS RÉFRACTAIRES ET SOLUBLES DANS LES ACIDES LES ROCHES CARBONATÉES, L'ARGILE, LE SCHISTE ARGILEUX, ET LES MINERAIS DE FER, DE CHROME, DE TITANE, DE MOLYBDÈNE, DE SULFURE ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION AU PHOSPHATE D'AMMONIUM DIBASIQUE

PRINCIPE

La présente méthode (1,2) est basée sur la précipitation du magnésium sous forme de phosphate ammoniaco-magnésium en milieu fortement ammoniacal après séparation du calcium par précipitation sous forme d'oxalate selon le dosage classique des silicates. On dose par gravimétrie le magnésium sous forme de pyrophosphate après calcination du précipité.

Les réactions sont les suivantes:

$$MgCl_2 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_4OH + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O + 2HN_4Cl + H_2O$$

$$2MgNH_4PO_4.6H_2O \xrightarrow{\text{calcination}} Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + 7H_2O$$

GÉNÉRALITÉS

Après la séparation du calcium par double précipitation sous forme d'oxalate tel qu'indiqué dans le dosage du calcium par la méthode à l'oxalate suivie d'un titrage (p.422, Remarque 20), les filtrats et les solutions de lavage combinés sont acidifiés à l'acide sulfurique. Après décomposition des sels d'ammonium en excès, la solution est évaporée à sec pour éliminer l'acide sulfurique. Le magnésium est précipité sous forme de phosphate ammoniaco-magnésium en milieu fortement ammoniacal et séparé par filtration d'avec les sels de sodium, de potassium et de divers autres éléments (chrome VI et vanadium V). Après une nouvelle précipitation du magnésium pour éliminer les éléments occlus, le précipité obtenu est calciné et pesé.

INTERFÉRENCES

À l'exception peut-être du baryum, du chrome (VI) et du vanadium (V) suivants les traitements antérieurs subis par la solution de prise, la plupart des éléments qui interfèrent dans la précipitation ou le dosage du magnésium en formant des phosphates ou des oxydes hydratés insolubles auront été (électrolyse sur cathode de mercure, extraction au chloroforme des cupferrates et précipitation par le sulfure d'hydroxyde d'ammonium) décrites dans l'analyse du calcium par la méthode à l'oxalate suivie d'un dosage volumétrique (p.422) et dans les méthodes de dosage gravimétrique de l'aluminium par précipitation à l'hydroxyde d'ammonium (p.305) et à la 8-hydroxyquinoléine (p.314).

Au cours de la séparation préliminaire des oxydes hydratés de l'aluminium et d'autres éléments par l'hydroxyde d'ammonium, on évite l'interférence due aux carbonates et aux phosphates qui entraînent de faibles résultats dans le dosage du magnésium en raison de la formation de composés de magnésium insolubles, en utilisant pour la précipitation de l'hydroxyde d'ammonium exempt de carbonates et ne précipitant en même temps les phosphates, si nécessaire, sous forme de phosphate ferrique en présence d'un excès de fer (III) (3). Le manganèse interfère en formant un phosphate insoluble qui précipite en même temps que le phosphate ammoniaco-magnésien (1,2). On le sépare du magnésium, avant la séparation du calcium sous forme d'oxalate, en le transformant en bioxyde avec du persulfate d'ammonium dans un milieu légèrement acide; le bioxyde de manganèse est ensuite occlus dans l'oxyde hydraté de zirconium en milieu faiblement ammoniacal (4). Le baryum, qui coprécipite aussi partiellement sous forme de phosphate insoluble, est séparé du magnésium sous forme de sulfate insoluble. Le chrome (VI) et le vanadium (V) n'interfèrent pas (2,5).

Les sels d'ammonium en excès, en particulier les oxalates d'ammonium, qui restent dans le filtrat après la séparation du calcium, retardent la précipitation de petites quantités de magnésium

(1,2). On évite cette erreur négative en détruisant ces composés par l'évaporation du filtrat en présence des acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique, et en évaporant la solution aux fumées d'anhydride sulfurique (1).

Les sels de sodium en excès et surtout les sels de potassium altèrent le précipité initial de magnésium car l'ion du métal alcalin se substitue au radical ammonium. Le précipité initial peut aussi être contaminé par d'autres phosphates de magnésium - c'est-à-dire $Mg_3(PO_4)_2$ - qui faussent le résultat obtenu parce qu'ils ne sont pas transformés en pyrophosphate au cours de la calcination du précipité (2). On élimine les erreurs dues à la présence de sels alcalins et à la contamination par d'autres composés de phosphates de magnésium, en précipitant de nouveau le magnésium, dans des conditions contrôlés en présence d'une quantité minimale de sels d'ammonium et d'un léger excès de phosphate d'ammonium diabasique (1,2).

Les petites quantités de calcium qui restent dans le filtrat après la séparation de calcium sous forme d'oxalate précipitent en même temps que le magnésium sous forme de phosphate de calcium et conduisent à des résultats élevés dans le dosage du magnésium (1,2,5). On peut corriger l'erreur positive due au calcium en dissolvant le résidu calciné dans un acide approprié, en déterminant sa teneur en calcium par absorption atomique et en soustrayant la valeur obtenue, de phosphate de calcium, de la masse du résidu calciné.

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons contenant 0,1 % environ ou plus de magnésium.

RÉACTIFS

SOLUTION DE PHOSPHATE D'AMMONIUM DIBASIQUE à 10 % *m/v*. Préparer une solution fraîche selon les besoins et filtrer avant usage.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *v/v*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 5 % *V/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 5 % *v/v*.

MODE OPÉRATOIRE

Après la séparation du calcium par précipitation sous forme d'oxalate, comme indiqué dans l'analyse du calcium par la méthode à l'oxalate suivie d'un titrate (p. 422 , Remarque 20) (Remarques 1 et 2), ajouter 30 mL d'acide sulfurique à 50 % aux filtrats et aux solutions de lavage combinés obtenus après la double séparation à l'oxalate et réduire le volume de la solution à environ 150 mL par évaporation. Ajouter 60 mL d'acide nitrique concentré et 30 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher, chauffer à feu doux jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, ajouter environ 20 mL d'eau, répéter le traitement aux acides nitrique et chlorhydrique et évaporer avec soin la solution à sec. Ajouter au résidu 2-3 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 100 mL d'eau et chauffer à feu doux jusqu'à ce que la solution soit claire. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 42), dans un bécher de 600 mL, pour éliminer le sulfate de baryum et la silice étrangère, et bien rincer le bécher, le papier et le précipité avec de l'eau (Remarque 23). Jeter le papier et le précipité.

Diluer la solution obtenue à 250 mL avec de l'eau, ajouter suffisamment de solution filtrée de phosphate d'ammonium dibasique à 10 % pour avoir environ 1 g de réactif par 100 mL de solution et verser encore 10 mL en excès. Ajouter un petit morceau de papier tournesol rouge et, tout en agitant vigoureusement (Remarque 4), ajouter lentement de l'hydroxyde d'ammonium concentré jusqu'à ce que la solution devienne alcaline. Ajouter 10 mL en excès par 100 mL de solution, continuer d'agiter jusqu'au début de la précipitation (Remarque 5), puis couvrir le bécher et laisser reposer la solution jusqu'au lendemain. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 42), conserver le plus de précipité possible dans le bécher et laver 3 ou 4 fois le précipité dans le bécher par décantation avec une solution froide d'hydroxyde d'ammonium à 5 %. Filtrer les solutions de lavage dans le filtre puis laver le filtre et le précipité 4 fois avec de l'nydroxyde d'ammonium à 5 %. Jeter le filtrat.

Rincer les parois du bécher contenant le précipité avec une petite quantité de solution

chaude d'acide chlorhydrique à 5 %, en rajouter au besoin une petite portion pour dissoudre le précipité et porter la solution à ébullition. Placer un bécher de 250 mL sous l'entonnoir et verser la solution chaude sur le papier filtre. Bien laver le bécher avec des fractions de solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 % et verser les solutions de lavage sur le papier. Bien laver le papier, y compris le pli interne avec un peu de l'acide dilué et chaud, puis enlever et jeter le papier. Rincer une ou deux fois l'entonnoir avec l'acide dilué et chaud.

Diluer la solution obtenue à 100 mL environ avec de l'eau, ajouter 1 mL de solution de phosphate d'ammonium dibasique à 10 % et refroidir la solution à environ 10°C. Puis ajouter goutte à goutte, lentement et en agitant (Remarque 4), de l'hydroxyde d'ammonium concentré jusqu'à ce qu'il se forme un précipité et laisser déposer ce précipité. Continuer d'ajouter la solution de phosphate par fractions de 1 mL et laisser chaque fois le précipité se déposer, jusqu'à ce que tout le magnésium soit précipité (Remarque 6), puis ajouter 10 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré et laisser reposer la solution pendant au moins 4 h ou de préférence jusqu'au lendemain. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 42), transférer quantitativement le précipité sur le papier filtre et rincer le bécher 3 ou 4 fois avec une solution froide d'hydroxyde d'ammonium à 5 %. Laver 10 fois le papier et le précipité avec de l'hydroxyde d'ammonium à 5 %, puis une fois avec de l'eau et jeter le filtrat.

Placer le papier et le précipité (Remarque 7) dans un creuset taré de 30 mL en platine, couvrir partiellement le creuset avec un couvercle en platine et le placer dans un four à moufle d'abord froid puis chauffé faiblement pour faire sécher et brûler le papier à la plus basse température possible (Remarque 8). Calciner le précipité à environ 1 100°C (Remarque 9) pendant 30 min, refroidir dans un dessiccateur et peser. Répéter la calcination et la pesée jusqu'à l'obtention d'une masse constante (Remarque 10).

REMARQUES

1. On devrait de préférence doser par absorption atomique les faibles teneurs en magnésium (1 % ou moins) dans les roches et les minéraux silicatés solubles dans les acides, dans l'argile, le schiste argileux (ainsi que le calcaire), de même que dans les minerais et les concentrés de fer en utilisant les méthodes qui ont été décrites pour ce genre d'échantillons (p. 3 et 7). Les faibles teneurs dans les minerais de chrome, de titane, de molybdène, de sulfures, des minerais de fer et de leurs produits de traitement pourront être dosées par absorption atomique après la décomposition de la prise d'essai (utiliser une nouvelle fraction d'échantillon) et séparation des éléments de la matrice par les techniques d'électrolyse sur cathode de mercure et d'extraction au chloroforme des cupferrates, décrites dans l'analyse de l'aluminium par la méthode à la 8-hydroxyquinoléine suivie d'un dosage gravimétrique (p.314). La solution obtenue devrait ensuite être évaporée à sec pour éliminer l'acide sulfurique ou perchlorique en excès, puis le résidu devrait être dissous dans l'eau ou dans un acide dilué approprié. Dans toutes les méthodes précitées, les solutions obtenues peuvent aussi être utilisées pour le dosage du calcium par absorption atomique.
2. Si la prise d'essai ou la partie aliquote de la solution de prise d'essai contient une quantité appréciable de magnésium (la dolomie, par exemple), et s'il n'est pas nécessaire d'effectuer un dosage très précis, on peut supprimer l'élimination du chlorure et de l'oxalate d'ammonium en excès par traitement de la solution aux acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique. Dans ce cas, neutraliser approximativement la solution avec de l'acide chlorhydrique concentré et ajouter 3 ou 4 mL en excès. En présence de baryum, ajouter goutte à goutte une quantité suffisante d'acide sulfurique à 50 % pour précipiter cet élément sous forme de sulfate, filtrer la solution, puis procéder à la précipitation initiale du phosphate ammoniaco-magnésien. Toutefois, avec cette méthode, prendre soin de bien ajouter les quantités supplémentaires de solution de phosphate

d'ammonium diabasique et d'hydroxyde d'ammonium concentré, nécessaire pour un plus grand volume de solution de prise. Si la prise d'essai ou la partie aliquote ne contient que de faibles quantités de magnésium (par exemple le calcaire) l'exc s de chlorure et d'oxalate d'ammonium devrait être détruit avant la précipitation du magnésium (1,2).

3. En l'absence d'un excès de sels d'ammonium, on pourra, si on le désire, précipiter à ce stade, jusqu'à 30 mg de magnésium sous forme de 8-hydroxyquinoléate et le poser soit par gravimétrie, soit par volumétrie (bromométrie) en suivant les modes opératoires indiqués par Maxwell (p.374 -375) (1) ou par Hillebrand et coll. (p.642 -644) (2). Le vanadium peut cependant interférer s'il n'a pas été éliminé avant la précipitation du calcium sous forme d'oxalate (6).
4. Si l'on utilise une baguette en verre et en présence d'une quantité appréciable de magnésium, ne pas racler les parois du bécher avec la baguette, en agitant la solution. L'abration du verre favorise la formation de minuscules cristaux de précipité, qui adhèrent aux parois du bécher; il est difficile de les transvaser quantitativement sur le papier filtre (1,2).
5. En présence d'une faible quantité de magnésium, on peut parfois faciliter la précipitation en râclant les parois du bécher avec un agitateur (Remarque 4) (1) et l'accélérer en refroidissant la solution à 0-10°C et en agitant vigoureusement (2).
6. La précipitation du magnésuim est terminée lorsqu'il ne se forme plus de précipité quand on ajoute une goutte d'hydroxyde d'ammonium concentré à la solution surnageante (1).
7. Pour récupérer le précipité de magnésium qui peut adhérer au bécher, à l'entonnoir et à l'agitateur, après la filtration, essuyer l'agitateur et la partie supérieure de la paroi interne du bécher et de l'entonnoir avec des petits morceaux de papier filtre mouillés qui seront placés dans le creuset en platine contenant le précipité.
8. Puisque le carbone du papier filtre peut être emprisonné dans la masse du pyrophosphate de magnésium obtenu et, devenir en quelque sorte, "ignifugé", il faut effectuer la carbonisation du papier et l'oxydation du carbone lentement et à une température de 450°C au maximum. Ne chauffer le creuset qu'au rouge très faible tant que le carbone n'aura pas entièrement diaparu (1).
9. Si le précipité de magnésium est calciné à des températures nettement supérieures à 1 100°C, il peut se produire une perte de phosphore par volatilisation, ou le phosphore peut être réduit et endommager le creuset en platine. Inversément, à des températures nettement inférieures, la transformation du phosphate ammoniaco-magnésien en pyrophosphate est lente (1). Le résidu final est d'habitude légèrement grisâtre.
10. Après la séparation du calcium sous forme d'oxalate, le filtrat combiné et les solutions de lavage renferment habituellement une petite quantité de calcium due à la légère solubilité de l'oxalate de calcium dans l'eau. Ce calcium résiduel coprécipite sous forme de phosphate au cours de la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien et contamine le précipité (1,2,5). Pour des dosages précis, on peut éliminer les erreurs dues à la présence de phosphate de calcium dans le précipité, en dissolvant le résidu de pyrophosphate de magnésium calciné dans l'acide chlornydrique ou nitrique, en diluant la solution avec de l'eau à un volume déterminé et en dosant le calcium par absorption atomique. Le résultat obtenu peut alors être converti en une quantité équivalente de phosphate de calcium et soustrait de la masse du résidu.

$Ca_3(PO_4)_2$ (g) = 7,740 x Ca (g).

Le résidu calciné peut également être contaminé par du pyrophosphate de manganèse (reconnaissable à une couleur brune ou rosâtre) si la séparation du manganèse n'a pas

été effectuée comme indiqué avant la séparation du calcium sous forme d'oxalate (1,2,5). Après dissolution du résidu tel qu'indiqué précédemment, on peut éliminer l'erreur due au manganèse de la même façon que celle du calcium, en dosant le manganèse présent soit par absorption atomique, soit par la méthode spectrophotométrique au permanganate (p.157), puis en le convertissant en une quantité équivalente du pyrophospnate de manganèse et en soustrayant le résultat obtenu de la masse du résidu calciné (1,2).

$Mn_2P_2O_7$ (g) = 2,583 x Mn (g).

CALCULS

$$\% \text{ MgO} = \frac{0,3623 \times \text{masse du précipité calciné (g)}}{S} \times 100$$

où:

S = masse (g) de mise dans la solution ou dans la partie aliquote analysée.

% Mg = 0,6032 x % MgO

$\% MgCO_3$ = 2,092 x % MgO

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode s'applique également au dosage du magnésium dans les briques réfractaires, le verre, le ciment et la bauxite.

RÉFÉRENCES

1. Maxwell, J.A. "Rock and mineral analysis"; New York, Interscience; 163-166, 372-374; 1968.

2. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 632-642; 1952.

3. Référence 2 ci-dessus; pp 621-622.

4. Peck, L.K. "Systematic analysis of silicates"; U.S. Geol Surv Bull 1170:30-31, 66; 1964.

5. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 68-71; 1938.

6. Référence 5 ci-dessus; pp 113-116.

DOSAGE DE L'HUMIDITÉ ET DE L'EAU TOTALE ET COMBINÉE DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT, DANS LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS, LE SABLE SILICEUX, LE GRÈS, LE QUARTZITE, LES ROCHES CARBONATÉES, L'ARGILE ET LE SCHISTE ARGILEUX

PRINCIPE

On détermine l'humidité, H_2O^-, H_2O < 110°C ou eau non essentielle par la perte de masse de la prise d'essai après chauffage à 105-110°C (1-4). La calcination de la prise d'essai dans une atmosphère d'oxygène exempte d'eau, la vapeur d'eau produite étant receuillie dans un flacon absorbeur taré, contenant du perchlorate de magnésium anhydre. La masse d'eau totale correspond à l'augmentation de la masse du flacon. L'eau combinée H_2O^+, H_2O > 110°C, ou eau essentielle (ou eau de composition) est dosée en faisant la différence entre l'eau totale et l'humidité de la prise.

GÉNÉRALITÉS

Pour déterminer l'humidité, la prise d'essai pesée est chaufée pendant 1 h à 105-110°C, puis refroidie et pesée de nouveau.

Pour le dosage de l'eau totale, la prise d'essai est couverte d'un mélange d'oxydes de calcium et de plomb, puis calcinée à haute température dans un tube à combustion dans une atmosphère d'oxygène exempte d'eau. La vapeur d'eau obtenue est recueillie dans le flacon absorbeur taré qui est de nouveau pesée après l'analyse.

INTERFÉRENCES

L'eau combinée (H_2O^+) et l'humidité (H_2O^-) sont des subdivisions relativement arbitraires de la teneur en eau totale de la prise en raison des nombreux facteurs qui peuvent influer sur la précision de leur dosage. L'humidité dépend du degré de pulvérisation de la prise, de sa teneur en constituants hygroscopiques, et de l'humidité de l'air au moment de la pesée de la prise d'essai. Le broyage de la prise peut entraîner soit une augmentation de l'humidité en raison de la plus grande surface d'absorption d'eau qui en résulte, soit au contraire une diminution de l'humidité en raison du dégagement de chaleur qui l'accompagne et de la pression exercée (1-4). Un broyage excessif peut conduire à des résultats trop faibles pour l'eau combinée, si la chaleur dégagée est suffisante pour produire une volatilisation partielle de l'eau de cristallisation (2).

On obtiendra des résultats trop élevés pour l'humidité et par la suite des résultats trop faibles pour l'eau combinée si l'échantillon contient de l'eau "faiblement combinée" (certaines zéolithes par exemple) ou de l'eau de cristallisation chassée en partie ou complètement lorsque la prise d'essai est chauffée à 105-110°C (1-3). On obtiendra des résultats trop faibles pour l'humidité si l'échantillon contient des composés ferreux qui sont facilement oxydés en composés ferriques plus lourds au cours du chauffage. On obtiendra des résultats trop élevés avec les échantillons extrêmement hygroscopiques (les roches contenant de la chlorite par exemple) en raison de la difficulté que pose leur pesée précise, en particulier après le séchage à 105-110°C (7). On devrait minimiser les erreurs de dosage de l'eau combinée, dues aux variations horaires ou journalières de l'humidité atmosphérique en déterminant l'humidité et l'eau totale de l'échantillon simultanément ou au moins le même jour.

Le chlore, le fluor, les oxydes de soufre et les composés acides volatiles susceptibles de se former au cours de la calcination des prises contenant des chlorures, des fluorures, des sulfates ou des sulfures, interfèrent dans le dosage de l'eau totale, car ils sont en partie absorbés par le perchlorate de magnésium anhydre utilisé pour l'absorption de la vapeur d'eau libérée (1-7). On évite la volatilisation de quantités modérées des gaz et des composés susmentionnés, au cours de la calcination, en couvrant la prise d'essai d'un fondant de rétention constitué d'oxyde de calcium et d'oxyde de plomb (4). Ce fondant empêchera en outre la réduction de l'eau avec production d'hydrogène par le fer ferreux contenu dans l'échantillon (4,8). On peut éliminer de la vapeur d'eau libérée, les grandes quantités d'oxydes de soufre et de composés sulfurés

acides en les transformant en sulfate de plomb par passage de la vapeur d'eau dans une colonne chauffée garnie d'un mélange d'oxydes de plomb (3) ou de chromate de plomb granulé (7).

Le dioxyde de carbone n'interfère pas dans la présente méthode (1-7). Les matières organiques conduisent à des résultats élevés dans le dosage de l'eau totale, car au cours de la calcination, elles sont oxydées en eau et en dioxyde de carbone (1,2,4-6,8).

Une unité de purification contenant du perchlorate de magnésium anhydre élimine l'eau contenue dans l'oxygène utilisé comme gaz porteur.

CHAMP D'APPLICATION

Les méthodes de dosage de l'humidité et de l'eau totale s'appliquent aux échantillons contenant 0,1 % environ ou plus d'humidité ou d'eau.

APPAREILLAGE

APPAREIL DE DOSAGE DE L'EAU TOTALE. La figure 1 illustre un montage type. Les recommandations générales suivantes indiquent les types d'appareils et les matériaux connexes acceptables:

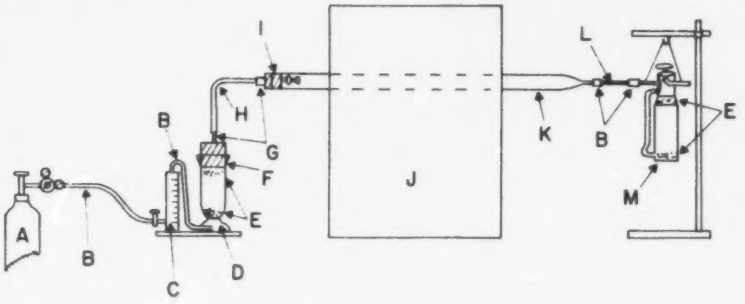

Fig. 1 - Appareil de dosage de l'eau totale

A - Bouteille d'oxygène avec détendeur à double étage
B - Tube en caoutchouc
C - Débitmètre à oxygène
D - Colonne de dessiccation contenant du perchlorate de magnésium anhydre (anhydrone)
E - Laine de verre
F - Bouchon en caoutchouc
G - Tube de verre
H - Tube en tygon (longueur 750 mm environ)
I - Bouchon en caoutchouc avec déflecteur d'oxygène (déflecteur de chaleur)
J - Four électrique à résistance avec dispositif de réglage de température ou à induction avec un dispositif indicateur du courant d'alimentation
K - Tube à combustion
L - Tube en verre (environ 50 mm de long) garni de laine de verre
M - Flacon absorbeur (type Nesbitt) contenant du perchlorate de magnésium anhydre

a) Four électrique - On peut employer un four quelconque pouvant chauffer la prise à la température requise, y compris des fours du type divisé à enroulements de fils chauffants.

b) Tubes à combustion - On peut utiliser des tubes en silice translucide ou en Vitréosil, étanches aux gaz aux températures de travail. Avec les fours à résistance, on utilise généralement des tubes d'environ 750 mm de long avec un diamètre intérieur de 32 mm avec une extrémité taillée en cône.

c) Nacelles et couvercles - On peut employer des nacelles et des couvercles en alundum, en Vitréosil, en argile ou en zircon (Remarque 1). Avant usage, on devrait les calciner au préalable à environ 1 000°C dans l'air pendant 15 min au moins, puis les conserver dans une étuve à 120°C environ.

d) Unité de purification de l'oxygène - La pureté de l'oxygène ne devrait pas être inférieure à 99,5 %. Le gaz devrait passer par deux détendeurs (environ 200 et 14 à 28 kPa) ou par un détendeur approprié à double étage pour obtenir un débit régulier et convenable. Toute matière organique constitue une impureté indésirable. L'oxygène commercial n'en contient ordinairement pas, et il suffit généralement d'en éliminer l'eau en le faisant passer à travers du perchlorate de magnésium anhydre. Si l'on présume qu'il contient des matières organiques, on devrait d'abord le faire passer dans un tube garni d'oxyde de cuivre faiblement tassé et chauffé à 450°C environ.

e) Cellule d'absorption de l'eau - On peut utiliser un flacon absorbeur de type Nesbitt (illustré à la figure 1) ou une cartouche d'absorption commerciale (celle du Burrell Carbotrane par exemple). Si l'on emploie un flacon Nesbitt, on devrait lubrifier son robinet de graisse à base de silicone. Le tube de verre L (fig. 1) reliant le flacon absorbeur à la sortie du tube à comoustion devrait être relativement court afin que le gaz chaud qui sort du tube et qui sert de véhicule à la vapeur d'eau produite ne se refroidisse jusqu'à entraîner une condensation appréciable de la vapeur d'eau dans le tube. Le tube devrait aussi être garni de laine de verre pour arrêter les fines particules solides. Tous les joints entre la sortie du tube à combustion et le tube d'entrée du flacon absorbeur devraient autant que possible être de verre contre verre avec un minimum de surface de caoutchouc exposée à l'intérieur. On devrait vérifier fréquemment le perchlorate de magnésium du flacon absorbeur pour s'assurer qu'il garde sa capacité d'absorption.

RÉACTIFS

FONDANT D'OXYDE DE CALCIUM-OXYDE DE PLOMB, à 50 % en poids chacun. Dans une grande capsule en silice, placer 25 g d'oxyde de calcium pulvérisé et 25 g d'oxyde de plomb (Pb_3O_4) pulvérisé, bien mélanger et calciner le mélange à près de 800°C dans un four à moufle pendant 1 h environ. Refroidir, briser les fragments avec un petit pilon et placer le mélange dans une étuve à environ 120°C. Pendant l'utilisation, le conserver dans un flacon hermétiquement fermé placer dans un dessiccateur.

MODES OPÉRATOIRES

Détermination de l'humidité

Placer 1 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset taré en platine de 30 mL, avec couvercle (Remarque 2) et peser de nouveau le creuset, le couvercle et le contenu (Remarque 3). Enlever le couvecle et chauffer le creuset dans une étuve à 105-110°C pendant 1 h. Couvrir de nouveau le creuset, refroidir dans un dessiccateur pendant 30 min environ, puis peser une nouvelle fois (Remarques 4 et 5).

Dosage de l'eau totale

Dans ce mode opératoire, on devrait faire un essai à blanc après, ou de préférence avant l'analyse de la prise (Remarque 6).

Porter le four à 1 000 ± 25°C, fermer l'extrémité d'entrée du tube à combustion avec le bouchon en caoutchouc I (fig. 1) et faire passer l'oxygène dans le tube avec un débit d'environ 1 L/min pendant près de 15 min pour chasser l'air et l'humidité de l'appareil. Maintenir l'arrivée d'oxygène, détacher le flacon absorbeur d'eau M

de l'appareil (Remarque 7), fermer rapidement le robinet et placer le flacon dans la cage de la balance. Après le refroidissement du flacon, ouvrir quelques instants le robinet pour uniformiser la pression et peser. Ouvrir le robinet et relier rapidement le flacon à l'appareil. Maintenir le passage de l'oxygène, enlever le flacon et peser de nouveau à 10 min d'intervalles jusqu'à l'obtention d'une masse pratiquement constante (Remarque 8).

Relier de nouveau le flacon, ouvrir l'extrémité d'entrée du tube à combustion et selon la teneur présumée en eau y introduire rapidement une nacelle couverte préalablement calcinée (Remarque 9) contenant 0,5-1,0 g d'écnantillon en poudre couvert de 1 g du mélange fondant constitué d'oxyde de calcium à 50 % et d'oxyde de plomb à 50 % (Remarques 10-13). Pousser la nacelle dans la zone centrale chaude à l'aide d'une tige en acier et fermer immédiatement le tube. Continuer à faire passer de l'oxygène dans le tube avec un débit d'environ 1 L/min jusqu'à l'élimination complète de toute l'eau de la prise d'essai (Remarque 14), puis enlever le flacon absorbeur et le peser de nouveau. Corriger le résultat obtenu pour la prise d'essai en soustrayant celui de l'essai à blanc.

REMARQUES

1. On utilise généralement un couvercle à manchon, ouvert aux deux extrémités pour permettre le libre accès de l'oxygène; ce couvercle empêche la détérioration du tube à combustion s'il se produit des éclaboussures pendant la calcination.
2. Pour la détermination de l'humidité, on peut aussi employer des flacons à tare, cylindriques, de forme basse, des capsules en platine et des creusets en Vitréosil, porcelaine ou nickel. Cependant, avec un creuset en platine, on peut utiliser la prise d'essai séchée (roches et minéraux silicatés, argiles, schiste argileux, sable siliceux, grès et quartzite) pour le dosage de la silice par la méthode gravimétrique classique (modes opératoires C a) et C b), p. 369). Avec une capsule en platine, on peut utiliser la prise d'essai séchée (sable siliceux, grès et quartzite), pour le dosage de la silice par la méthode gravimétrique indirecte (méthode de contrôle rapide) (p. 374) par volatilisation directe du silicium sous forme de tétrafluorure.
3. L'erreur due à la perte possible durant l'introduction de la prise d'essai dans le creuset sera éliminée en pesant de nouveau le creuset et son contenu et en calculant la masse du contenu. Si les masses de la prise d'essai obtenues par pesée directe et par différence ne concordent pas à 0,2 mg près, on en déduira ou que l'échantillon est hygroscopique, ou que l'introduction de la prise d'essai dans le creuset n'a pas été effectuée avec suffisamment de soin (8).
4. Si la perte de masse dépasse 1 mg, on devrait répéter le chauffage, le refroidissement et la pesée jusqu'à l'obtention d'une masse constante (6). Si elle dépasse 5 mg, on devrait chauffer le creuset à une température légèrement supérieure (125°C par exemple) afin de déterminer s'il se produit une nouvelle perte de masse indiquant la présence d'une importante quantité de substances hydratés (eau de cristallisation par exemple) (4).
5. Il peut être difficile d'obtenir une masse constante (Remarque 4) si l'échantillon contient des matières organiques. Dans ce cas, on peut considérer arbitrairement que la perte de masse après un chauffage unique représente l'humidité de la prise (4).
6. Si les nacelles et leurs couvercles ont été préalablement calcinés à 1 000°C et conservées dans une étuve, le résultat de l'essai à blanc dépendra principalement du degré de sécheresse du mélange d'oxydes de calcium et de plomb utilisé comme fondant (Remarque 11) et de l'humidité de l'air. Si l'air est humide, on devrait réaliser plusieurs essais à blanc. Le résultat de l'essai à blanc ne devrait pas dépasser 0,5 mg environ et les résultats successifs devraient concorder à 0,1-0,2 mg près.

7. On peut, si on le désire, utiliser deux flacons absorbeurs d'eau, tarés, dans l'appareil. Ils assureront une absorption complète de la vapeur d'eau et indiqueront le moment où le premier flacon devra être rechargé.
8. Après avoir chassé l'air et l'humidité de l'appareil et après l'obtention d'une masse pratiquement constante pour le flacon absorbeur, on peut procéder successivement aux essais à blanc et au dosage de l'eau dans la ou les prises, tel que décrit dans le mode opératoire subséquent, si on maintient l'arrivée d'oxygène pendant toute la durée des analyses.
9. Pour éviter de contaminer la nacelle et le couvercle par l'humidité des mains, on devrait les manipuler avec des pinces propres.
10. Si l'on ne désire déterminer que l'eau combinée, on peut la doser directement en analysant une prise d'essai appropriée qui aura été préalablement séchée à 105-110°C.
11. L'oxyde de calcium étant hygroscopique, le fondant devrait être pesé immédiatement et ajouté à la prise d'essai juste avant l'introduction de la nacelle dans le tube à combustion.
12. IL est possible que le fondant et la température employés dans cette méthode ne conviennent pas pour le dosage de l'eau totale de certains minéraux (comme le talc, la topaze, la tourmaline, la staurolite, la chondrodite, le titane, l'épidote, la hornblende et l'hydroxyapatite) et de certains micas (la phlogopite par exemple) qui doivent être chauffés à 1 200°C environ pour les débarrasser complètement de leur eau (1-8). Avec ces minéraux, on recommande d'utiliser comme fondant le paratungstate de sodium ($Na_6W_7O_{24}$) (1,2,5,6) le carbonate de sodium anhydre (2) ou un mélange constitué de deux parties d'oxyde de plomb (PbO) et d'une partie de chromate de plomb ($PbCrO_4$) (8). Le paratungstate de sodium devrait être calciné au préalable à 800°C et conservé dans un flacon hermétiquement fermé placé dans un dessiccateur. L'oxyde et le chromate de plomb devraient être calcinés séparément à 800°C dans des capsules en platine, puis mélangés, broyés et conservés dans un flacon hermétiquement fermé placé dans un dessiccateur. Seuls, ni l'oxyde de plomb ni le chromate de plomb n'altèrent à la température de calcination indiquée, mais un mélange des deux l'attaque fortement (8). Le paratungstate de sodium retient l'annydride sulfurique (2,3) et le mélange d'oxyde et de chromate de plomb retient les oxydes de soufre, le chlore et le fluor (8). On devrait utiliser des nacelles en platine si l'on emploie comme fondant du paratungstate de sodium ou du carbonate de sodium.
13. Le mélange d'oxyde de calcium et d'oxyde de plomb ne peut retenir convenablement les oxydes de soufre ou les composés sulfurés acides qui se forment au cours de la combustion des échantillons contenant des quantités relativement importantes de minéraux sulfurés (les minerais et produits du traitement, par exemple). On peut analyser des prises à forte teneur en soufre en garnissant l'extrétité de sortie du tube à combustion d'un mélange d'oxydes de plomb (PbO et PbO_2) chauffé à 300-350°C (3) ou de plomb granulé chauffé à 300-400°C (7).
14. Pour déterminer si toute l'eau a été chassée, examiner la sortie du tube à combustion, le tube de verre L et le tube d'entrée du flacon absorbeur d'eau. En présence d'humidité dans une de ces parties de l'appareil, on devrait poursuivre le chauffage de la prise d'essai. On ne devrait arrêter le chauffage que si le tube d'entrée du flacon absorbeur d'eau ne montre aucune trace d'humidité pendant 10 min ou moins. Généralement, toute l'eau sera chassée après un chauffage de 30 min environ.

CALCULS

$$\% \text{ Humidité } (H_2O^-) = \frac{L}{\text{masse de la prise d'essai (g)}} \times 100$$

où:

L = perte de masse (g) de la prise d'essai après chauffage à 105-110°C

$$\% \text{ eau totale} = \frac{I_S - I_B}{\text{masse de la prise d'essai (g)}} \times 100$$

où:

I_S = augmentation de la masse (g) du flacon absorbeur d'eau de la prise

I_B = augmentation de la masse (g) du flacon absorbeur d'eau du blanc

% eau combinée (H_2O^+) = % eau totale - % humidité

RÉFÉRENCES

1. Groves, A.W. "Silicate analysis (2nd ed); London, George Allen and Unwin; 94-102, 269-274; 1951.

2. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 814-835; 1953.

3. Koltnoll, I.M. et Sandell, E.B. "Textbook of quantitative inorganic analysis"; (Revised ed); New York, MacMillan; 299-304, 752-754; 1948.

4. Maxwell, J.A. "Rock and mineral analysis"; New York, Interscience; 115-116, 217-223, 303, 323, 426-430, 487; 1968.

5. Riley, J.P. "Simultaneous determination of water and carbon dioxide in rocks and minerals"; Analyst 83:42-49; 1958.

6. Riley, J.P. et Williams, H.P. "Microanalysis of silicate and carbonate minerals-II: Determination of water and carbon dioxide; Microchim Acta 525-535; 1959.

7. Jeffery, P.G. et Wilson, A.D. "Closed-circulation systems for determining water, carbon dioxide and total carbon in silicate rocks and minerals"; Analyst 85:749-755; 1960.

8. Peck, L.C. "Systematic analysis of silicates"; U.S. Geol Surv Bull 1170:17-21, 83; 1964.

DOSAGE DU NICKEL DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION À LA DIMÉTHYLGLYOXIME

PRINCIPE

Après séparation de certains éléments de la matrice par précipitation sous forme de sulfures et par extraction des cupferrates si nécessaire, on dose le nickel par gravimétrie sous forme de diméthylglyoximate rouge [$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$] après précipitation à la diméthylglyoxime en milieu faiblement ammoniacal (1-3).

GÉNÉRALITÉS

La prise d'essai est décomposée par les acides chlorhydrique et nitrique. La solution est évaporée à sec et les sels sont dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. En l'absence de cobalt, le cuivre, le bismuth, le palladium et divers autres éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic sont précipités sous forme de sulfures et séparés du nickel par filtration. Le nickel contenu dans le filtrat est en dernier lieu précipité par la diméthylglyoxime dans un milieu ammoniacal de chlorure d'ammonium et de citrate de sodium, et le précipité est séparé par filtration, puis séché et pesé. En présence de cobalt, le fer est séparé du nickel et du cobalt par extraction au chloroforme de son complexe cupferrate dans un milieu d'acide chlorhydrique dilué, avant la séparation du cuivre et des autres éléments sous forme de sulfures.

INTERFÉRENCES

On évite l'interférence due au cuivre, au bismuth et au palladium, qui forment avec la diméthylglyoxime des composés qui coprécipitent avec le diméthylglyoxime de nickel ou sont occlus par ce dernier (1-3), en séparant ces éléments ainsi que les autres éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic (molybdène, argent, métaux du groupe du platine, or, cadmium, étain, plomb, arsenic, antimoine, sélénium et tellure) d'avec le nickel par précipitation sous forme de sulfures par le sulfure d'hydrogène à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique à environ 0,5 M (4). Le tungstène n'est qu'en partie éliminé par cette méthode de séparation, mais quelques milligrammes de ce métal n'interfèrent pas dans le dosage du nickel (1).

Le fer (II), formé au cours de la séparation au sulfure d'hydrogène et qui interfère en donnant un complexe rouge soluble avec le diméthylglyoxime en milieu ammoniacal est oxydé de nouveau à l'état trivalent par le brome avant la précipitation du nickel (1). On évite les interférences dues au fer (III) et aux autres éléments qui forment des oxydes hydratés en milieu ammoniacal (aluminium, chrome (III), manganèse, magnésium, et métaux alcalino-terreux, par exemple) en les complexant par le chlorure d'ammonium et le citrate de sodium, avant la précipitation du nickel.

En l'absence de fer (III), le cobalt (II) forme avec la diméthylglyoxime un composé brun soluble qui est facilement éliminé du précipité de nickel par lavage à l'eau (3). Une quantité de cobalt allant jusqu'à 100 mg environ n'interfère pas si l'on ajoute suffisamment de diméthylglyoxime qui se combinera au cobalt et au nickel (5). En présence de fer (III), le cobalt interfère, car il forme un composé mixte, brun rougeâtre de cobalt-fer-diméthylglyoxime ($FeCoC_{12}H_{19}N_6O_6$) qui ne peut être éliminé par lavage (3). Cette interférence peut être évitée en séparant le fer du cobalt et du nickel par extraction de son cupferrate au chloroforme dans un milieu d'acide chlorhydrique.

Des quantités modérées de vanadium et quelques milligrammes de silice ne produisent pas d'interférences (1-3).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons contenant environ de 0,5 à 20 % de nickel, mais les matières à plus fortes teneurs peuvent aussi être analysées par cette méthode si l'on dilue la solution de prise initiale à un volume déterminé

avec de l'eau et si l'on en utilise une partie aliquote appropriée.

RÉACTIFS

SOLUTION DE DIMÉTHYLGLYOXIME à 1 % *m/V* dans l'alcool éthylique.

SOLUTION D'HYDROGÈNE (cylindre).

SOLUTION DE LAVAGE DE SULFURE D'HYDROGÈNE. Acide chlorhydrique à 1 % saturé de sulfure d'hydrogène.

EAU DE BROME. Eau saturée de brome.

SOLUTION DE CUPFERRON à 9 % *m/V*. (Solution fraîchement préparée).

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

CHLOROFORME. Qualité Reagent A.C.S.

MODES OPÉRATOIRES

En l'absence de cobalt

Placer dans un bécher de 250 mL, 0,2 à 1 g d'échantillon pulvérisé contenant environ 5-40 mg de nickel (Remarque 1), ajouter 10 mL d'eau et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et faire bouillir pendant quelques minutes. Ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré, faire bouillir jusqu'à décomposition complète des matières solubles dans l'acide, puis enlever le couvercle et évaporer la solution à sec. Rincer les parois du bécher avec environ 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, évaporer de nouveau la solution à sec, puis ajouter 7 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 25 mL d'eau et chauffer à feux doux pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 30) en utilisant au besoin de la pâte à papier, recueillir le filtrat dans un bécher de 400 mL et rincer le bécher, le papier et le résidu (Remarque 2) avec de l'eau chaude.

Diluer le filtrat à environ 150 mL avec de l'eau chaude et faire barboter du sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 10 min environ pour précipiter les éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 32) dans un bécher de 400 mL, puis bien laver le bécher, le papier et le précipité avec la solution de sulfure d'hydrogène. Jeter le papier et le précipité. Faire bouillir le filtrat pour chasser le sulfure d'hydrogène et ajouter 5-10 mL d'eau de brome pour oxyder le fer (II). Couvrir le bécher, faire bouillir la solution pendant 5 min, puis enlever le couvercle et continuer à faire bouillir jusqu'à ce que tout le brome ait été chassé. Filtrer la solution si elle n'est pas parfaitement claire et ajouter 2 g de chlorure d'ammonium et 3 g de citrate de sodium ou d'acide citrique.

En utilisant un papier tournesol comme indicateur, neutraliser la solution obtenue avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Ajouter quelques gouttes en excès (Remarque 3), puis ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à l'obtention d'une solution acide et ajouter encore quelques gouttes en excès. Chauffer la solution à 60-80°C et ajouter au moins 5 mL de solution de diméthylglyoxime à 1 % pour chaque 10 mg de nickel présent (Remarque 4). Agiter la solution et ajouter goutte à goutte de l'hydroxyde d'ammonium concentré jusqu'à ce que le papier tournesol indique que le milieu est devenu alcalin. Bien agiter et laisser reposer la solution dans un endroit chaud pendant 1 h ou jusqu'à 12 h si la quantité de précipité de diméthylglyoximate de nickel est faible. Refroidir, filtrer sous vide la solution dans un creuset filtrant taré à plaque en verre fritté de porosité moyenne, et vérifier si la précipitation est complète en ajoutant dans le filtrat 1 ou 2 mL de solution diméthylglyoxime. Transférer quantitativement le précipité dans le creuset, et bien laver le creuset et le précipité à l'eau froide (Remarque 5). Sécher le précipité pendant 1 h à 110-120°C, laisser refroidir dans un dessiccateur puis peser, répéter la dessiccation et la pesée jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

En l'absence de cobalt

Décomposer 0,2-1 g d'échantillon contenant 100 mg ou moins de cobalt (Remarque 6) suivant la méthode indiquée précédemment. Après

l'évaporation de la solution à sec pour éliminer l'acide nitrique, la dissolution du résidu dans l'acide chlorhydrique dilué et la filtration de la solution pour éliminer les matières insolubles dans les acides (Remarque 2), ajouter 8 mL d'acide chlorhydrique concentré et refroidir la solution à 10-15°C dans un bain de glace. La transvaser dans un entonnoir à décantation de 250 mL et diluer à environ 150 mL avec de l'eau. Ajouter une quantité suffisante de la solution froide de cupferron à 9 % pour précipiter le fer, bien mélanger, boucher et extraire le cupferrate de fer brun rougeâtre par agitation répétée, pendant 1 min chaque fois, avec des fractions de 25 mL de chloroforme jusqu'à ce que la couche organique devienne incolore (Remarque 7). Jeter chaque extrait.

Transvaser la phase aqueuse dans un bécher de 400 mL, chauffer à feu doux pour chasser le chloroforme résiduel, puis évaporer la solution à 50 mL environ. Ajouter ensuite 15 mL d'acide sulfurique à 50 %, 5 mL d'acide perchlorique concentré et 10 mL d'acide nitrique concentré, couvrir le bécher et faire bouillir la solution pendant 20-30 min pour détruire les substances organiques. Évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Si les matières organiques subsistent, répéter le traitement aux acides perchlorique et nitrique et évaporer la solution à sec. Ajouter 7 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 25 mL d'eau puis chauffer pour dissoudre les sels. Diluer la solution à 150 mL avec de l'eau chaude, et procéder à la séparation au sulfure d'hydrogène des éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic, à la précipitation du diméthylglyoximate de nickel (Remarque 8) et au traitement subséquent du précipité tel que décrit précédemment.

REMARQUES

1. Cette méthode ne permet pas de traiter convenablement plus de 40 mg de nickel environ en raison du grand volume de précipité de diméthylglyoximate de nickel obtenu.
2. En présence d'une quantité importante de matières insolubles dans les acides (des silicates par exemple) procéder comme suit:

   Transférer le résidu sur le papier filtre et placer le tout dans un creuset en platine de 30 mL. Brûler le papier à basse température, puis calciner à 750°C environ. Refroidir le creuset, ajouter 1 mL d'acide sulfurique à 50 % et 3-5 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pour décomposer le résidu, puis évaporer la solution à sec pour éliminer la silice et l'acide sulfurique en excès. Faire fondre le résidu avec 1 g de carbonate de sodium, refroidir et placer le creuset dans le bécher contenant le filtrat initial. Après dissolution complète du produit fondu, retirer le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau chaude. Faire bouillir la solution obtenue pendant quelques minutes pour chasser le dioxyde de carbone, puis procéder tel que décrit. S'il n'y a qu'une faible quantité de résidu légèrement coloré, on peut le jeter.
3. Si, à ce stade, la solution est trouble, acidifier avec de l'acide chlorhydrique concentré et ajouter selon les besoins une quantité supplémentaire de citrate de sodium ou de chlorure d'ammonium, pour obtenir une solution claire lors de la nouvelle neutralisation de la solution par l'hydroxyde d'ammonium concentré.
4. Il faut théoriquement 4 mL de solution de diméthylglyoxime à 1 % pour chaque 10 mg de nickel, mais il est recommandé d'utiliser un léger excès. La diméthylglyoxime en excès n'a pas d'effet nuisible, à moins que le réactif lui-même ne cristallise dans la solution (3).
5. Pour éviter les pertes de nickel dues à la solubilité du diméthylglyoximate de nickel dans les solutions aqueuses chaudes, on devrait avant la filtration, refroidir la solution de prise et laver le précipité à l'eau froide (3).
6. De plus grandes quantités de cobalt empêchent la précipitation du diméthylglyoximate de nickel dans les solutions ammoniacales (Remarque 8) (3).
7. Environ 2-2,5 mL de solution de cupferron à 9 % suffisent ordinairement pour complexer

10 mg d'ion métallique. Pour vérifier si la précipitation est complète, extraire deux fois la solution au chloroforme, puis ajouter 1-2 mL de solution de cupferron. La fin de la précipitation est indiquée par la formation d'un précipité blanc transitoire dû à la présence d'un excès de cupferron.

8. Il faut ajouter une quantité suffisante de diméthylglyoxime pour réagir avec le cobalt et pour donner un excès qui réagira avec le nickel. Si la solution de prise contient une quantité importante de cobalt, on devrait s'assurer avec soin que la concentration en alcool de la solution résultante de l'addition de la solution de diméthylglyoxime ne dépasse pas 50 % en volume. La solubilité du diméthylglyoximate de nickel croît avec la concentration en alcool (1).

CALCUL

$$\% \text{ Ni} = \frac{0{,}2031 \times \text{masse du précipité séché (g)}}{\text{masse de la prise d'essai (g)}} \times 100$$

AUTRES APPLICATIONS

Avec des modifications des modes de décomposition et de séparation, cette méthode peut être utilisée pour le dosage du nickel dans les minéraux, le fer, l'acier et les alliages ferreux (3).

RÉFÉRENCES

1. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 404-411; 1953.

2. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 2:404-406; 1962.

3. Diehl, H. "The applications of the dioximes to analytical chemistry"; G. Frederick Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, U.S.A.; 23-33; 1940.

4. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 54; 1938.

5. Scott, W.W. et Furman, N.H. "Standard methods of chemical analysis" (5th ed); London, The Technical Press; 1:619; 1939.

DOSAGE DES ÉLÉMENTS DES TERRES RARES DANS LES MINERAIS ET LES CONCENTRÉS PAR PRÉCIPITATION À L'HYDROXYDE D'AMMONIUM OU À L'ACIDE CINNAMIQUE APRÈS SÉPARATION PAR PRÉCIPITATION SOUS FORME DE FLUORURES ET D'OXALATES

PRINCIPE

Après séparation des éléments de la matrice par précipitation sous forme de fluorures et d'oxalates, les éléments des terres rares sont dosés en les pesant sous forme d'oxydes combinés, après les avoir précipités par l'hydroxyde d'ammonium à partir d'un milieu fortement ammoniacal ou par l'acide cinnamique à partir d'un milieu faiblement acide (pH 3,5-3,8) (1).

GÉNÉRALITÉS

Les minerais à faible teneur sont décomposés par les acides nitrique et fluorhydrique et les éléments des terres rares sont précipités sous forme de fluorures en présence de thorium, à titre d'agent de coprécipitation. Le précipité de fluorures est traité à la solution d'hydroxyde de potassium pour enlever les éléments qui forment des composés amphotériques solubles, et les fluorures de terres rares insolubles sont dissous dans les acides nitrique et perchlorique. Les terres rares sont ensuite séparées du calcium, si nécessaire, en les précipitant sous forme d'oxydes hydratés par l'hydroxyde d'ammonium. Après avoir dissous le précipité, les éléments des terres rares sont reprécipités comme fluorures et séparés du fer et des autres éléments par précipitation sous forme d'oxalates. Le thorium, le fer résiduel et les autres éléments sont finalement éliminés par extraction au chloroforme de leurs complexes de 8-hydroxyquinoléine. Selon la teneur en manganèse ou en zinc de l'échantillon, les éléments des terres rares sont ensuite précipités sous forme d'oxydes hydratés par l'hydroxyde d'ammonium ou sous forme de cinnamates et le précipité est calciné et pesé.

Les concentrés sont décomposés par l'acide chlorhydrique et le peroxyde d'hydrogène et la solution est évaporée à sec. Les éléments des terres rares sont ensuite précipités sous forme d'oxalates, et le fer, le thorium et les autres éléments sont éliminés par extraction au 8-hydroxyquinoléine-chloroforme. L'ensemble des éléments des terres rares est ensuite dosé comme décrit ci-dessus.

INTERFÉRENCES

Le fer (III), l'aluminium, le titane, le zirconium, le niobium, le tantale, le bismuth, le chrome (III), le plomb, l'uranium (VI) et l'étain (IV) interfèrent dans la détermination des éléments des terres rares par précipitation sous forme d'oxydes hydratés par l'hydroxyde d'ammonium car ils forment aussi des oxydes hydratés. Le vanadium (V), le phosphate, le molybdène (VI), le tungstène (VI), l'arsenic (V), l'antimoine (V), le manganèse (II), le cuivre (II), le zinc, le cobalt, le nickel, le cadmium, l'argent, l'or et les métaux du groupe du platine interfèrent car ils sont occlus par le précipité (1,2). On élimine l'interférence due au phosphate et à un grand nombre des éléments ci-dessus en précipitant les éléments des terres rares deux fois sous forme de fluorure à partir d'un milieu d'acide nitrique à 4 %-acide fluorhydrique à 5 %-fluorure d'ammonium à 2 %. Le fer, l'aluminium, le titane, le zirconium, le niobium, le tantale, l'uranium (VI), l'étain (IV) et le tungstène forment des complexes de fluorures solubles dans ces conditions (1,3). On évite la coprécipitation de l'uranium (IV) qui forme aussi un fluorure insoluble en l'oxydant en uranium (VI) par l'acide nitrique pendant la décomposition de l'échantillon (1).

Le thorium et les éléments des terres rares sont séparés du phosphate occlus et, dans une grande mesure, des éléments qui forment des composés amphotériques solubles dans des milieux alcalins (c'est-à-dire le vanadium, le tungstène, le molybdène, l'arsenic, l'aluminium, le zinc et l'étain) en traitant le précipité de fluorures des terres rares à l'hydroxyde de potassium (1). Après avoir dissous le précipité, les éléments des terres rares sont séparés du fer et des autres éléments occlus (vanadium, molybdène, tungstène,

arsenic, aluminium, antimoine, magnésium, titane, zirconium, niobium, chrome et uranium) en les précipitant sous forme d'oxalates à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique dilué (pH 2-2,5) (1,4). Le thorium et le fer résiduel, l'aluminium, le cuivre, le molybdène, le zirconium, le titane, l'uranium et le vanadium sont ensuite séparés des éléments des terres rares par extraction au chloroforme de leurs complexes de 8-hydroxyquinoléine au pH 4,2-4,3. On peut séparer jusqu'à 90 mg au moins de thorium, 50 mg de fer (III), d'aluminium et d'uranium (VI), et jusqu'à 25 mg de zirconium d'avec les éléments des terres rares dans ces conditions (1).

Les éléments des terres rares sont finalement séparés du calcium, du magnésium, du manganèse et du zinc, ainsi que de tout le cobalt, nickel, cuivre, argent, cadmium, or, et métaux du groupe du platine résiduels en les précipitant sous forme d'oxydes hydratés à partir d'un milieu fortement ammoniacal (pH supérieur à 10) pour s'assurer de la précipitation totale du lanthane. Le manganèse et le zinc s'ils sont présents en grandes quantités, seront retenus dans la solution après la précipitation du fluorure et de l'oxalate, l'extraction avec le 8-hydroxyquinoléine et la séparation de l'hydroxyde d'ammonium, et entraîneront une erreur positive dans le dosage des éléments des terres rares. Il est donc recommandé dans ces conditions de précipiter finalement les éléments des terres rares sous forme de cinnamate à partir d'un milieu d'acide dilué (pH 3,5-3,8). Le nickel, le cobalt, le calcium et le magnésium sont aussi séparés des éléments des terres rares dans ces conditions. S'il est présent en grande quantité, le lanthane entraînera une erreur négative dans le dosage des éléments de terre rare car seulement 90 % environ de la quantité présente est précipitée sous forme de cinnamate dans ces conditions (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons qui contiennent environ 0,05 % ou plus d'éléments des terres rares.

APPAREILLAGE

CENTRIFUGEUSE. Elle doit être capable de traiter des flacons de centrifugation en plastique de 250 mL.

AGITATEUR MÉCANIQUE.

RÉACTIFS

SOLUTION DE NITRATE DE THORIUM à 9 mg de thorium/mL. Dissoudre 5,3 g de nitrate tétrahydraté de thorium dans de l'eau contenant 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à 250 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'ACIDE OXALIQUE à 10 % *m/V*. Dissoudre 50 g d'acide oxalique dihydraté dans de l'eau et diluer la solution à 500 mL.

SOLUTION DE 8-HYDROXYQUINOLÉINE à 0,5 M dans du chloroforme. Dissoudre 35 g du réactif dans 500 mL de chloroforme.

SOLUTION DE CINNAMATE D'AMMONIUM à 5 % *m/V*. Mélanger 50 g d'acide cinnamique avec environ 400 mL d'eau, neutraliser avec de l'hydroxyde d'ammonium à 50 % et ajouter 4-6 mL en excès. Chauffer et agiter pour dissoudre les sels, puis diluer la solution à 1 L avec de l'eau.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 50 % *V/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM (exempt de carbonate), à 50 % *V/V*.

SOLUTIONS D'HYDROXYDE DE POTASSIUM à 50 % et 2 % *m/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 1 % *V/V*.

SOLUTION DE FLUORURE D'AMMONIUM-FLUORURE D'HYDROGÈNE à respectivement 1 % *m/V* et 2 % *V/V*. Dissoudre 10 g de fluorure d'ammonium dans de l'eau, ajouter 20 mL d'acide fluorhydrique concentré et diluer la solution à 1 L avec de l'eau. Conserver la solution dans une bouteille en plastique.

SOLUTION D'ACIDE OXALIQUE à 0,5 % *m/V*. Diluer 25 mL de la solution à 10 % à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE CHLORURE D'AMMONIUM-HYDROXYDE D'AMMONIUM (exempt de carbonate) à respectivement 2 % *m/V* et 10 % *V/V*.

SOLUTION DE CINNAMATE D'AMMONIUM à 3 % *m/V*. Diluer 300 mL de la solution à 5 % à 500 mL avec de l'eau.

CHLOROFORME. Qualité Reagent A.C.S.

MODE OPÉRATOIRES

Minerais à faible teneur

Selon la teneur totale en terres rares, placer jusqu'à 25 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher en Téflon de 250 mL (Remarque 1), l'humidifier avec environ 25 mL d'eau et ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré et 50 mL d'acide fluorhydrique concentré. À l'aide d'une baguette en Téflon, réduire tous les morceaux et évaporer doucement le mélange (Remarque 2) à environ 20 mL. Refroidir le mélange et ajouter 25 mL d'acide fluorhydrique concentré. Réduire tous les morceaux et détacher toutes les parties d'échantillon pouvant adhérer au fond du bécher, puis évaporer la solution à environ 20 mL une nouvelle fois. Si nécessaire, répéter le traitement à l'acide fluorhydrique et l'évaporation subséquente de la solution jusqu'à disparition de la teinte jaune due à la présence de fer ferrique, puis évaporer la solution à sec dans un bain-marie. Ajouter 10-20 mL d'eau et défaire à nouveau tous les morceaux de résidu à l'aide d'une baguette en Téflon.

Ajouter suffisamment d'eau à la solution résultante pour que l'on ait environ 85 mL, puis ajouter 3 ou 4 mL d'acide nitrique concentré et 10 mL de solution de nitrate de thorium et bien mélanger la solution. Ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré, puis ajouter 2 g de fluorure d'ammonium et bien mélanger la solution après chaque addition. Couvrir le bécher avec un couvercle en Téflon et faire bouillir la solution à feu doux pendant 30 min, puis procéder à la digestion du précipité des fluorures des terres rares à 70-80°C pendant une heure. Refroidir et transvaser la solution et le précipité (Remarque 3) dans un flacon de centrifugeuse en plastique en utilisant la solution de fluorure d'ammonium à 1 % - acide fluorhydrique à 2 % pour laver le bécher. Mettre de côté le bécher en Téflon. Procéder à la centrifugation du mélange pendant 10 min, puis décanter (Remarque 4) la solution qui surnage et la jeter. Laver le précipité en lui faisant subir deux fois une centrifugation avec 50 mL de solution de fluorure d'ammonium-fluorure d'hydrogène. Jeter la solution surnageante à chaque fois. Ajouter 30 mL de solution d'hydroxyde de potassium à 50 % au précipité dans le flacon de centrifugation et faire tourner le flacon pour détacher le précipité. Transvaser le mélange dans le bécher en Téflon initial en utilisant de l'eau pour laver le flacon de centrifugation. Mettre ce flacon de côté. Couvrir le bécher, ajouter suffisamment d'eau pour que l'on ait environ 75 mL, et bouillir la solution pendant 30 min. Diluer la solution à 175-200 mL avec de l'eau, la bouillir pendant environ 10 min, puis procéder à la digestion du précipité de terres rares à 70-80°C pendant 15-20 min. Filtrer (papier Whatman n° 52) la solution à l'aide d'un entonnoir en plastique (Remarque 3) et laver le précipité trois fois avec la solution d'hydroxyde de potassium à 2 % chaude. Jeter le filtrat.

Placer le papier contenant le précipité dans un bécher en pyrex de 250 mL. Laver le flacon de centrifugation trois fois avec des portions de 15 mL d'acide nitrique concentré et verser les solutions de lavage dans le bécher en Téflon qui contenait le précipité. Chauffer la solution pour dissoudre toutes les parties de précipité pouvant adhérer aux parois du bécher, puis transvaser la solution dans le bécher contenant le papier et le précipité. Laver le bécher en Téflon trois fois avec une petite quantité d'eau et verser les solutions de lavage dans le bécher contenant le papier et le précipité. Ajouter 10 mL d'acide perchlorique concentré au mélange résultant, puis couvrir le bécher et faire bouillir le mélange pour décomposer le papier, le précipité et toutes les substances non dissoutes au départ. Évaporer la solution jusqu'aux fumées intenses d'acide per-

chlorique, puis enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution presqu'à sec. Refroidir le bécher et ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré, 20 mL d'eau et 3 ou 4 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 % au résidu. Couvrir le bécher et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels (Remarque 5).

Transvaser la solution résultante dans un bécher en Téflon de 250 mL et ajouter suffisamment d'eau pour que l'on ait environ 85 mL. Ajouter 3 ou 4 mL d'acide nitrique concentré, 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et 2 g de fluorure d'ammonium, bien mélange la solution, puis reprécipiter le mélange de fluorures des terres rares comme décrit ci-dessus. Après avoir séparé, lavé, filtré et dissous le précipité et le papier comme décrit ci-dessus, évaporer la solution presqu'à sec et dissoudre les sels comme décrit ci-dessus. Refroidir la solution résultante à la température ambiante et la diluer à 90 mL avec de l'eau.

À l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH de la solution à 2,25 ± 0,25 avec de l'hydroxyde d'ammonium à 50 % (Remarque 6), puis ajouter 10 mL d'acide oxalique à 10 % et bien mélanger la solution. Ajuster à nouveau le pH à 2,25 ± 0,25 et à l'aide d'un agitateur mécanique, remuer vigoureusement la solution pendant 2 min. Procéder à la digestion du précipité mixte d'oxalates de terres rares à environ 10°C pendant 4 h ou de préférence toute la nuit, puis filtrer (papier Whatman n° 42) la solution (Remarque 3) et laver le papier et le précipité 5 fois avec la solution d'acide oxalique à 0,5 %. Jeter le filtrat et les solutions de lavage. Placer le papier dans le bécher dans lequel la précipitation a été effectuée et ajouter 30 mL d'acide nitrique concentré et 5 mL d'acide perchlorique concentré. Couvrir le bécher et faire bouillir le mélange pour décomposer le papier et le précipité, puis évaporer la solution jusqu'aux fumées intenses d'acide perchlorique. Refroidir la solution, enlever le couvercle et évaporer la solution presqu'à sec. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré, 25 mL d'eau et 2 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 % et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Filtrer (papier Whatman n° 40) la solution dans un bécher en pyrex de 250 mL pour enlever la silice, et laver le bécher et le papier trois fois chacun avec l'acide chlorhydrique à 1 %. Jeter le papier et le résidu.

Faire bouillir la solution résultante pendant 10-15 min pour éliminer le peroxyde d'hydrogène en excès (Remarque 7), puis la refroidir et la diluer à 75 mL avec de l'eau. Ajouter 6 mL d'acide acétique concentré, puis à l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH de la solution à 4,25 ± 0,05 avec l'hydroxyde d'ammonium à 50 %. Transvaser la solution dans un entonnoir à décantation de 250 mL et la diluer à environ 100 mL avec de l'eau. Ajouter 35 mL de solution de 8-hydroxyquinoléine-chloroforme 0,5 M, boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer et jeter la couche de chloroforme. Extraire la solution trois nouvelles fois de la même façon avec des portions de 35 mL de solution de 8-hydroxyquinoléine, puis laver la phase aqueuse deux fois en l'agitant pendant 30 s à chaque fois avec des portions de 25 mL de chloroforme. Transvaser la phase aqueuse dans un bécher en Téflon de 250 mL (Remarque 8) et l'évaporer à environ 90 mL.

Si l'échantillon ne contient qu'une petite quantité de zinc ou de manganèse, refroidir la solution à la température ambiante et ajouter 2 ou 3 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 %. À l'aide d'un pH-mètre et tout en agitant la solution, ajuster le pH à 8,5 ± 0,5 avec de l'hydroxyde d'ammonium à 50 % exempt de carbonate (Remarque 9). Continuer d'agiter la solution, puis ajouter 10 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré dénué de carbonate et bouillir la solution pendant 3-5 min pour coaguler le précipité mixte d'oxydes hydratés de terres rares. Laisser la solution refroidir pendant quelques minutes, puis ajouter avec précaution et tout en remuant la solution 5 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré exempt de carbonate et laisser le précipité digérer pendant 5 min. Filtrer (papier Whatman n° 40) la solution et transvaser le précipité quantitativement sur le papier filtre en utilisant une solution tiède, fraîchement préparée, de chlorure

d'ammonium à 2 %-hydroxyde d'ammonium à 10 % exempt de carbonate. Laver le papier et le précipité quatre ou cinq fois avec la même solution.

Placer le papier contenant le précipité dans un creuset en porcelaine taré (Remarque 10) et brûler le papier à basse température dans un four à moufle. Calciner le précipité à 950-975°C pendant 30 min, puis refroidir le creuset dans un dessiccateur et le peser. Répéter les étapes de calcination et de pesage jusqu'à ce que l'on obtienne une masse constante (Remarque 11).

Si l'échantillon contient une grande quantité de manganèse ou de zinc, ajouter 30 mL d'acide nitrique concentré à la phase aqueuse obtenue après l'extraction de 8-hydroxyquinoléine-chloroforme et évaporer avec précaution la solution à sec pour enlever l'acide acétique. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. À l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH de la solution à 3,65 ± 0,15 avec de l'hydroxyde d'ammonium à 50 % et la diluer à environ 90 mL avec de l'eau. Chauffer la solution jusqu'au point d'ébullition et, tout en agitant vigoureusement, ajouter 25 mL de solution de cinnamate d'ammonium à 5 %. Procéder à la digestion du précipité résultant pendant 1 h à environ 90°C, puis filtrer (papier Whatman n° 40) la solution et transvaser le précipité quantitativement sur le papier filtre en utilisant un jet de solution chaude de cinnamate d'ammonium à 3 %. Laver le papier et le précipité 4 ou 5 fois avec la même solution. Transvaser le papier contenant le précipité (Remarque 10) dans un creuset en porcelaine taré, brûler le papier à basse température dans un four à moufle et procéder à la calcination et au pesage du résidu comme décrit ci-dessus (Remarque 11).

CONCENTRÉS

Placer 0,5-2 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 12) contenant jusqu'à environ 500 mg d'oxydes des terres rares dans un bécher de 250 mL. Ajouter des portions de 20 mL d'eau et d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et ajouter avec précaution du peroxyde d'hydrogène à 30 %, en petites portions jusqu'à complète décomposition de l'échantillon. Bouillir la solution à feu doux pour éliminer l'excès de peroxyde d'hydrogène, puis enlever le couvercle et évaporer la solution à sec. Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et 25 mL d'eau, et chauffer pour dissoudre les sels. Filtrer (papier Whatman n° 541) la solution dans un bécher de 250 mL et bien laver le bécher, le papier et le résidu avec de petites portions d'acide chlorhydrique à 1 %. Jeter le papier et le résidu. Ajouter 3 ou 4 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 % au filtrat et le diluer à 90 mL avec de l'eau. À l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH de la solution à 2,25 ± 0,25 (Remarque 6) avec l'hydroxyde d'ammonium à 50 % et procéder à la précipitation et à la filtration des oxalates des terres rares ainsi qu'à la dissolution du papier et du précipité comme décrit ci-dessus. Après l'extraction du 8-hydroxyquinoléine-chloroforme, procéder à la précipitation de l'hydroxyde d'ammonium ou du cinnamate d'ammonium (selon la teneur en manganèse ou en zinc de l'échantillon) ainsi qu'au dosage du total des éléments des terres rares, comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. Si l'échantillon contient des substances carbonées, calciner l'échantillon à 650°C dans une capsule en platine de 100 mL pendant 20-30 min, puis le transvaser dans un bécher en Téflon de 250 mL et procéder comme décrit.
2. On ne devrait pas chauffer la solution trop fortement sinon il peut y avoir une certaine perte d'échantillon en raison de la formation trop abondante de mousse.
3. Il n'est pas nécessaire à ce niveau de transférer quantitativement le précipité sur le papier filtre.
4. Verser la solution surnageante dans un flacon en plastique clair pour en vérifier la clarté. Si elle n'est pas parfaitement claire, la centrifuger à nouveau et laver le précipité dans le bécher en Téflon initial.
5. En présence d'une quantité appréciable de calcium, il convient de séparer les éléments de terres rares du calcium à ce niveau en les précipitant par l'hydroxyde d'ammonium

comme décrit pour l'étape finale de précipitation. Après avoir filtré et lavé le précipité comme décrit, placer le papier contenant le précipité dans le bécher dans lequel la précipitation a eu lieu. Ajouter 15 mL d'acide nitrique concentré et 10 mL d'acide perchlorique concentré, couvrir le bécher et bouillir la solution pour décomposer le papier et le précipité. Évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique, puis enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution presqu'à sec. Refroidir le bécher, ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré, 20 mL d'eau et 3 ou 4 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 %, puis chauffer à feu doux pour dissoudre les sels et procéder comme décrit.

Lorsqu'il se trouve en quantité assez importante, le calcium empêche la séparation des complexes solubles de fluorure (p. ex., de fer, d'aluminium, de zirconium et de titane) d'avec les éléments des terres rares et le thorium (1).

6. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de cérium, le pH de la solution ne devrait pas dépasser 1,5 afin d'éviter qu'il y ait hydrolyse de cérium (1).
7. Si l'excès de peroxyde d'hydrogène n'est pas éliminé, il sera produit au cours de l'étape d'extraction une troisième phase qui présente un aspect de nid d'abeilles et qui interfère au niveau de la séparation des phases organiques et aqueuses (1).
8. Il est préférable d'utiliser des béchers en Téflon plutôt qu'en verre pour empêcher la contamination provoquée par la silice du verre pendant la phase de séparation à l'hydroxyde d'ammonium des éléments des terres rares.
9. L'hydroxyde d'ammonium utilisé pour précipiter les éléments des terres rares ne devrait pas contenir de carbonate car le calcium et le magnésium coprécipitent sous forme de carbonates insolubles et contaminent le précipité d'oxydes hydratés des terres rares.
10. Pour s'assurer de la récupération de tout le précipité de terres rares qui a pu coller aux parois du bécher, de l'entonnoir et de la baguette pendant l'étape de filtration, essuyer la baguette et les parois du bécher et de l'entonnoir avec de petits morceaux de papier filtre humidifié et placer le papier dans le creuset contenant le précipité des terres rares.
11. Le résidu d'oxydes des terres rares peut servir à doser les éléments des terres rares particulières par spectrométrie d'émission de rayons-X.
12. Si l'échantillon est un précipité d'hydroxyde séché à l'air, sa teneur en humidité peut varier avec les conditions atmosphériques. Il faudrait le calciner dans un creuset en platine à environ 700°C pendant 20-30 min et la teneur en terres rares devrait être déterminée en fonction de la masse de l'échantillon après calcination (1).

CALCUL

$$\% \text{ du total des éléments des terres rares} = \frac{M_{RE}}{\text{masse de l'échantillon (g)}} \times 100$$

où:

M_{RE} = masse (g) du total du résidu calciné d'oxydes des terres rares

RÉFÉRENCES

1. Barkley, D. "The determination of rare earths in Canadian ores - Part 1: Chemical isolation and gravimetric determination of total rare earths"; Extraction Metallurgy Division Bulletin TB 125; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1970.

2. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 57; 1938.

3. Bornong, B et Moriarty, J. "Spectrophotometric determination of yttrium and rare earths in cast steels"; Anal Chem 34:871-873; 1962.

4. Référence 2 ci-dessus; p 66.

DOSAGE DE LA SILICE DANS LES MINERAIS DE FER, DE MANGANÈSE, DE TITANE, DE SULFURES ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT, DANS LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS RÉFRACTAIRES ET SOLUBLES DANS LES ACIDES, LES ROCHES CARBONATÉES, L'ARGILE ET LE SCHISTE ARGILEUX PAR LA MÉTHODE CLASSIQUE

PRINCIPE

La teneur en silice est déterminée à partir de la perte de masse du précipité de silice impur obtenu par déshydratation acide, après calcination de ce précipité et volatilisation du silicium sous forme de tétrafluorure à partir d'un milieu d'acide fluorhydrique-acide sulfurique (1-5).

GÉNÉRALITÉS

Les minerais de fer, de manganèse, de sulfures et leurs produits de traitement ainsi que les roches carbonatées à faible teneur en fluorure sont décomposés par les acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique et la solution est évaporée jusqu'aux fumées d'acide perchlorique pour déshydrater la silice. Les échantillons à forte teneur en fluorure sont décomposés aux acides chlorhydrique et nitrique en présence de chlorure d'aluminium et la silice est déshydratée à l'acide chlorhydrique. La silice et les autres matières insolubles dans les acides sont séparées par filtration, calcinées et fondues avec du carbonate de sodium. Le produit fondu est dissous dans le filtrat initial et la silice est de nouveau déshydratée et séparée par filtration. La silice résiduelle contenue dans le filtrat est récupérée par déshydratation et les précipités impurs sont combinés, calcinés et pesés. Le résidu obtenu est traité aux acides fluorhydrique et sulfurique, et la solution est évaporée à sec pour volatiliser le silicium sous forme de tétrafluorure et éliminer l'acide sulfurique. Le résidu non volatile obtenu, contenant les impuretés occluses, est calciné et pesé.

Les minerais de titane et leurs produits de traitement sont décomposés par fusion avec le pyrosulfate de potassium. La silice est ensuite dosée tel que décrit précédemment après récupération par déshydratation à l'acide sulfurique.

Les roches et les minéraux silicatés réfractaires et solubles dans les acides, l'argile et le schiste argileux sont décomposés par fusion avec le carbonate de sodium.

Selon la teneur en fluorure, après déshydratation par l'acide perchlorique ou chlorhydrique, la silice est dosée par les méthodes respectives utilisées pour les minerais de fer, de manganèse, de sulfures et leurs produits de traitement.

INTERFÉRENCES

Selon l'acide utilisé pour la déshydratation de l'acide silicique polymérisé, divers éléments contaminent le précipité de silice, soit parce qu'ils forment des composés insolubles au cours de la déshydratation, soit parce qu'ils sont retenus par le précipité. Quel que soit l'acide utilisé pour la déshydratation, perchlorique, sulfurique ou chlorhydrique, le niobium, le tantale et le tungstène forment des oxydes hydratés insolubles qui précipitent en même temps que la silice. Le bore précipite en partie, de petites quantités d'aluminium et de fer sont retenues par le précipité, et l'étain, l'antimoine et le bismuth peuvent coprécipiter ou être retenus dans une certaine mesure par le précipité (2-5).

En l'absence de phosphate, le titane et le zirconium ne précipitent pas en quantité appréciable à moins que la solution n'ait été diluée avant la filtration de la silice au point qu'il se produit une hydrolyse de ces éléments. En présence de quantités moyennes de phosphate, le titane et le zirconium précipitent en même temps sous forme de phosphate insolubles (3). Le molybdène, le germanium et le vanadium peuvent partiellement précipiter au cours de la déshydratation de la silice par l'acide perchlorique (2). Le manganèse peut précipiter sous forme de dioxyde, mais on peut facilement dissoudre (c'est-à-dire réduire) ce composé et l'empêcher de contaminer

le précipité de silice par addition de nitrite de sodium (1).

Au cours de la déshydratation de la silice par l'acide chlorhydrique, l'argent et le plomb forment des chlorures insolubles, l'or et le palladium sont partiellement précipités à l'état élémentaire et l'arsenic (III) et le germanium sont volatilisés sous forme de chlorures. Au cours de la déshydratation par l'acide sulfurique, le plomb, le baryum et le calcium forment des sulfates insolubles et le germanium peut coprécipiter (2).

Des proportions supérieures à environ 0,25 % de fluorures entraînent des résultats trop faibles dans le dosage de la silice, particulièrement en l'absence d'aluminium, en raison de la perte de silicium sous forme de tétrafluorure volatile durant la décomposition de la prise ou la déshydratation (2-4). On élimine l'interférence due aux fluorures en les complexant avec l'aluminium avant l'étape de déshydratation (6).

On évite l'erreur positive due à la plupart des composés qui contaminent le précipité de silice, en traitant aux acides fluorhydrique et sulfurique, le résidu de silice impur obtenu après calcination et transformation de la silice et des impuretés en oxydes anhydres. La silice est volatilisée sous forme de tétrafluorure et les impuretés interférantes sont transformées en sulfates puis transformées de nouveau en oxydes au cours de la calcination du résidu non volatile. La présence d'acide sulfurique durant la volatilisation de la silice élimine l'erreur positive due au titane et à d'autres impuretés qui forment des fluorures volatiles (niobium, tantale et zirconium par exemple) (3,5). L'erreur positive due au tungstène, qui se volatilise à haute température sous forme de trioxyde, peut être évitée en calcinant au-dessous de 850°C le précipité de silice impur et le résidu non volatile obtenu après la volatilisation du silicium (3,4).

Le bore et l'arsenic (III), s'ils sont présents dans le précipité de silice impur, entraînent des résultats élevés dans le dosage de la silice, car ils se volatilisent également sous forme de fluorures durant le traitement du précipité calciné aux acides fluorhydrique et sulfurique (2-4). Les phosphates peuvent causer une erreur positive en raison de l'expulsion d'acide phosphorique (3).

L'étain, l'antimoine, l'arsenic et d'autres éléments qui sont facilement réduits à l'état de métal par le carbone du papier filtre (plomb, argent, or, bismuth et palladium par exemple) au cours de la calcination du précipité impur de silice, s'allieront au creuset en platine et fausseront le dosage de la silice en raison des variations de masse indéfinies du creuset après la première et la deuxième calcination. L'interférence due à l'étain, à l'antimoine et à l'arsenic peut être éliminée durant la déshydratation de la silice à l'acide perchlorique ou sulfurique en les volatilisant sous forme de bromures à l'aide d'acide bromhydrique.

Un lavage insuffisant du précipité de silice, particulièrement lorsqu'on utilise des sels de sodium ou de potassium pour la fusion de la prise d'essai ou du résidu insoluble dans les acides, entraîne ordinairement une erreur négative dans le dosage de la silice. Les sels alcalins qui contaminent le précipité de silice impur conduisent à des résultats trop faibles dans le dosage de la silice, car une partie se volatilise au cours de la calcination du précipité et parce que l'autre partie se décompose et réagit avec la silice pour former un silicate alcalin et un acide volatile. Le silicate formé est décomposé durant le traitement du résidu de silice impur aux acides fluorhydrique et sulfurique et le métal alcalin est par la suite pesé plutôt sous forme de sulfate que d'oxyde plus léger. Les métaux alcalins qui sont initialement présents sous forme de chlorures dans le précipité impur et qui ne sont pas décomposés ou volatilisés durant la calcination du précipité, entraînent eux aussi des résultats trop faibles dans le dosage de la silice, car ils sont pesés d'abord sous forme de chlorures, et puis de sulfates plus lourds. On obtiendra des résultats élevés si l'on calcine le résidu non volatile obtenu après le traitement aux acides fluorhydrique et sulfurique à une température suffisamment élevée pour volatiliser la totalité des sulfates alcalins formés. Les sulfates de plomb, de calcium, de strontium et de

baryum conduisent également à des résultats trop faibles dans le dosage de la silice en raison de la formation de silicates au cours de la calcination du précipité de silice (3).

En présence de matières non décomposées contenant des silicates dans le résidu impur calciné, on obtiendra des résultats inexacts dans le dosage de la silice en raison des variations ultérieures de la masse, même si tout le silicium contenu dans la partie non décomposée est volatilisé au cours du traitement aux acides fluorhydrique et sulfurique. Par exemple, si la matière non décomposée est de la microcline ($KAlSi_3O_8$), le résidu non volatile restant après la volatilisation du silicium et la calcination subséquente sera constitué de sulfate de potassium et d'oxyde d'aluminium au lieu d'oxyde de potassium et d'oxyde d'aluminium (3).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons qui contiennent 0,5 % ou plus environ de silice.

RÉACTIFS

ACIDE SULFURIQUE à 50 %, 10 % et 5 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 5 %, 2 % et 1 % *V/V*.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, un essai à blanc des réactifs est effectué parallèlement aux essais avec la prise.

A - Minerais de fer, de manganèse et de sulfures et leurs produits de traitement

a) Teneur en fluorure de 0,25 % ou moins

Dans un bécher de 400 mL, placer 0,5-2,0 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 1), selon la teneur présumée en silice et ajouter 30 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher et chauffer à feu doux jusqu'à décomposition complète des matières solubles dans les acides, puis ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré et chauffer à feu doux pendant 5 min environ. Refroidir, ajouter 25 mL d'acide perchlorique concentré, évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique (Remarque 2) et laisser fumer pendant 10-15 min (Remarque 3). Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et, si nécessaire, quelques cristaux de nitrite de sodium pour réduire le dioxyde de manganèse éventuellement présent. Chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) dans un bécher de 600 mL et réunir la totalité de la silice et du résidu insoluble dans les acides sur le papier filtre. Laver 10 fois le papier et le résidu avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 2 %, puis 5-10 fois avec de l'eau chaude pour éliminer les perchlorates (Remarque 4). Si nécessaire, évaporer le filtrat à environ 200 mL, transvaser le filtrat dans le bécher initial (Remarque 5) et évaporer la solution à environ 125 mL.

Placer le papier et son contenu dans un creuset en platine de 30 mL (Remarque 6), brûler le papier à basse température dans un four à moufle et calciner à environ 800°C. Refroidir le creuset, ajouter au résidu 3-5 g de carbonate de sodium, et bien mélanger. Couvrir le creuset et faire fondre le mélange à 900-1 000°C jusqu'à obtention d'un produit fondu clair (Remarque 7). Enlever le couvercle, et faire tourner le creuset pour étaler le produit fondu en une couche mince sur sa paroi intérieure. Laisser refroidir le creuset, puis mettre le creuset et le couvercle dans le bécher (couvert) contenant le filtrat initial. Après dissolution complète du produit fondu, enlever le creuset et le couvercle dans le bécher (couvert) contenant le filtrat initial. Après dissolution complète du produit fondu, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés à l'eau chaude. Ajouter 10 mL d'acide perchlorique concentré à la solution obtenue, évaporer jusqu'aux fumées d'acide perchlorique, couvrir le bécher et laisser fumer pendant 10-15 min. Refroidir, ajouter 75 mL d'eau et, si nécessaire, quelques cristaux de nitrite de sodium pour réduire le dioxyde de manganèse et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution transférer quantitativement le précipité sur le papier filtre et laver le papier et le précipité tel que décrit précédemment. Placer le papier dans le creuset en platine initial (Remarque 6).

Si nécessaire, évaporer le filtrat à environ 200 mL, transvaser dans le bécher initial et ajouter 10 mL d'acide perchlorique concentré. Répéter l'évaporation aux fumées d'acide perchlorique, la filtration (Remarque 8) et le lavage du papier et du précipité tel que décrit précédemment (Remarque 9). Placer le papier contenant le précipité de silice résiduelle dans le creuset en platine contenant le précipité initial et brûler le papier à basse température dans un four à moufle (Remarque 10). Calciner les précipités combinés à environ 1 150°C (Remarques 11 et 12) pendant 30 min, refroidir dans un dessiccateur et peser (Remarque 13). Répéter la calcination et la pesée jusqu'à l'obtention d'une masse constante, puis humecter le résidu contenu dans le creuset avec quelques gouttes d'eau. Ajouter 4 ou 5 gouttes d'acide sulfurique à 50 % et 10 mL d'acide fluorhydrique concentré et évaporer lentement la solution à sec pour volatiliser la silice et chasser l'acide sulfurique en excès (Remarques 14 et 15). Calciner le résidu à 1 150°C (Remarque 11) pendant 5 min, refroidir dans un dessiccateur et peser. Répéter la calcination et la pesée jusqu'à l'obtention d'une masse constante et corriger le résultat obtenu pour la prise d'essai en soustrayant celui de l'essai à blanc (Remarque 16).

b) Teneur en fluorure supérieure à 0,25 %

Ajouter 4,5 g de chlorure d'aluminium hexahydraté à 0,5-2 g d'échantillon (Remarques 1 et 17) et décomposer la prise d'essai par les acides chlorhydrique et nitrique concentrés tel que décrit précédemment. Évaporer la solution au bain-marie jusqu'à sec (Remarque 18). Rincer les parois du bécher avec 10-15 mL d'acide chlorhydrique concentré et évaporer de nouveau la solution au bain-marie jusqu'à sec pour chasser l'acide nitrique. Refroidir et ajouter au résidu 10 mL d'acide chlorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pendant 1-2 min (Remarque 19), puis ajouter 50 mL d'eau, placer le bécher au bain-marie et agiter pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) dans un bécher de 600 mL, transférer quantitativement le résidu de silice et de matières insolubles dans les acides sur le papier filtre et laver le papier et le résidu 5-7 fois avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 %, puis avec de l'eau chaude. Si nécessaire, évaporer le filtrat à environ 200 mL, transvaser le filtrat dans le bécher initial (Remarque 5) et évaporer la solution à environ 125 mL.

Placer le papier et son contenu dans un creuset en platine de 30 mL, brûler le papier, calciner et faire fondre le résidu avec du carbonate de sodium tel que décrit précédemment. Dissoudre le produit fondu dans le filtrat initial et enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés à l'eau chaude. Évaporer la solution à environ 50 mL, puis mettre le bécher dans un bain-marie et évaporer la solution à sec. Refroidir, ajouter au résidu 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, chauffer à feu doux pendant 1-2 min, puis ajouter 75 mL d'eau, mettre le bécher dans un bain-marie et agiter pour dissoudre les sels. Après la dissolution complète des sels (Remarque 20), filtrer la solution et transférer complètement le précipité sur le papier filtre. Laver le papier et le précipité tel que décrit précédemment et placer le papier dans le creuset en platine initial (Remarque 6).

Si nécessaire, évaporer le filtrat, le transvaser dans le bécher initial, évaporer à sec et cuire le résidu dans un étuve à environ 105°C pendant 1 h (Remarque 21). Refroidir, ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, 75 mL d'eau et dissoudre les sels tel que décrit précédemment. Filtrer la solution (Remarque 8), transférer complètement le précipité sur le papier filtre et laver le papier et le précipité avec une solution froide d'acide chlorhydrique à 1 % et de l'eau chaude. Placer le papier contenant le précipité de silice résiduelle dans le creuset en platine contenant le précipité initial (Remarques 6 et 9). Brûler le papier à basse température puis procéder à la calcination et la pesée du creuset et des précipités combinés, à la volatilisation de la silice, puis à la calcination et à la pesée du creuset et du résidu non volatile tel que décrit précédemment.

B - Minerais de titane et leurs produits de traitement

Dans un creuset en platine de 30 mL, placer 0,5 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 22), ajouter 7 g de pyrosulfate de potassium, mélanger et fondre le mélange au-dessus d'une flamme nue pendant 30 min environ. Refroidir, placer le creuset et son contenu dans un bécher de 400 mL et ajouter 100 mL d'acide sulfurique à 10 %. Chauffer à feu doux pour dissoudre le produit fondu, puis enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'acide sulfurique à 10 % (Remarque 23). Ajouter 40 mL d'acide sulfurique à 50 %, évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique et laisser fumer pendant 3-4 min. Refroidir, ajouter avec soin environ 180 mL d'eau par petites fractions et agiter pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution dans un bécher de 600 mL, et transférer complètement le précipité sur le papier filtre, bien laver le papier et le précipité avec de l'acide sulfurique à 5 % puis de l'eau chaude pour éliminer les sels de potassium. Placer le papier et son contenu dans le creuset en platine initial (Remarque 6).

Si nécessaire, évaporer le filtrat, transvaser le filtrat dans le bécher initial et répéter l'évaporation jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique, la filtration subséquente (Remarque 8) et le lavage du précipité tel que décrit précédemment. Placer le papier contenant le précipité de silice résiduelle dans le creuset contenant, le précipité initial (Remarques 6 et 9), brûler le papier à basse température et procéder à la calcination et au traitement subséquent des précipités réunis comme indiqué dans le mode opératoire A a).

C - Roches et minéraux silicatés réfractaires et solubles dans les acides, argile et schiste argileux

a) Teneur en fluorure de 2 % ou moins

Dans un creuset en platine de 30 mL, placer 0,5-1 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 24) et calciner à 800-900°C dans un four à moufle électrique pendant 30 min environ (Remarque 25). Refroidir le creuset, ajouter un excès de carbonate de sodium de masse cinq fois plus grand, mélanger et couvrir le mélange avec 0,5-1 g de carbonate de sodium. Couvrir le creuset avec un couvercle en platine, chauffer à basse température pendant 5-10 min, puis faire fondre le mélange (Remarque 7) à 900-1 000°C pendant 30 min environ. Enlever le couvercle, et faire tourner le creuset pour étaler le produit fondu en une couche mince sur sa paroi intérieure. Laisser refroidir le creuset, puis placer le creuset et le couvercle dans un bécher de 400 mL (couvert) contenant 70 mL d'eau et 30 mL d'acide perchlorique concentré. Après la dissolution complète du produit fondu, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés à l'eau chaude (Remarque 26). Évaporer la solution obtenue jusqu'aux fumées d'acide perchlorique, et laisser fumer encore pendant 10-15 min (Remarque 3). Refroidir, ajouter environ 100 mL d'eau et, si nécessaire, quelques cristaux de nitrite de sodium pour réduire le dioxyde de manganèse présent et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution, transférer quantitativement le précipité dans le papier filtre et laver le papier et le précipité de silice avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 2 % et de l'eau chaude comme indiqué dans le mode opératoire A a).

Placer le papier et le précipité dans le creuset en platine initial, puis procéder à l'évaporation du filtrat, à la récupération de la silice résiduelle (Remarque 27), à la calcination et au traitement subséquent des précipités de silice réunis (Remarque 28) comme indiqué dans le mode opératoire A a).

b) Teneur en fluorure supérieure à 2 %

Après la décomposition de la prise d'essai par fusion avec le carbonate de sodium tel que décrit précédemment, placer le creuset et le couvercle dans un bécher de 400 mL contenant 4,5 g de chlorure d'aluminium hexahydraté dissous dans 75 mL d'eau. Couvrir le bécher et ajouter quelques gouttes d'alcool éthylique (Remarque 29) et 25 mL d'acide chlorhydrique concentré. Après la dissolution complète du produit fondu, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés à l'eau chaude (Remarque 26). Évaporer la solu-

tion obtenue à environ 50 mL, puis mettre le bécher dans un bain-marie et évaporer à sec. Refroidir, ajouter au résidu 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et chauffer à feu doux pendant 1-2 min (Remarque 19). Ajouter 75 mL d'eau, et mettre le bécher dans un bain-marie. Agiter pour dissoudre les sels, (Remarque 20), puis filtrer la solution, et transférer quantitativement le précipité sur le papier filtre et laver le papier et le précipité de silice avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 % et de l'eau chaude comme indiqué dans le mode opératoire A b). Mettre le papier et le précipité dans le creuset en platine initial, puis procéder à l'évaporation du filtrat, à la récupération de la silice résiduelle, à la calcination et au traitement subséquent des précipités de silice réunis comme indiqué dans le mode opératoire A b).

D - Roches carbonatées

Décomposer 0,5-1 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 30) et doser la silice par la méthode indiquée dans le mode opératoire A a) ou A b) respectivement (Remarque 31)

REMARQUES

1. Ce mode opératoire ne s'applique ni aux minerais sulfurés de plomb, ni aux autres minerais sulfurés qui renferment une quantité appréciable de sulfate de plomb provenant de la prise initiale ou formé au cours de la décomposition.
2. Si l'échantillon contient une quantité appréciable d'étain, d'arsenic, ou d'antimoine, procéder comme suit:

   Diluer la solution à environ 40 mL avec de l'eau, ajouter 5-10 mL d'acide bromhydrique concentré et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Répéter le traitement à l'acide bromhydrique et l'évaporation jusqu'aux fumées d'acide perchlorique, puis continuer tel qu'indiqué.
3. Le chauffage de la solution doit être juste suffisant pour que l'acide perchlorique redescende le long de la paroi du bécher. Si par inadvertance une quantité appréciable d'acide perchlorique a été chassée pendant l'évaporation initiale de la solution jusqu'aux fumées, il est nécessaire d'en rajouter à ce stade. Veiller à ce que le contenu du bécher ne se solidifie pas au cours du dégagement de fumées, car, dans ce cas, la séparation de la silice est toujours incomplète (2).
4. Une déflagration et par suite une perte de silice peuvent se produire au cours de la calcination si les perchlorates n'ont pas été éliminés du résidu par le lavage.
5. Le transvasement du filtrat dans le bécher initial assure la récupération de petites quantités de silice qui peuvent être retenues dans le bécher au cours de la filtration.
6. Pour récupérer la silice qui peut adhérer à la paroi intérieure de l'entonnoir après la filtration, essuyer la partie supérieure de l'intérieur de l'entonnoir avec un petit morceau de papier filtre mouillé qui sera placé dans le creuset en platine.
7. Il faut garder le milieu oxydant pendant les fusions avec le carbonate de sodium, car autrement le fer et les éléments facilement réductibles (plomb et zinc par exemple) s'allieront au creuset en platine. Si l'on emploie une flamme pour la fusion, il faudrait chauffer graduellement la prise d'essai pour éviter les pertes par éclaboussures; la flamme ne devrait pas envelopper complètement le creuset et le fond de celui-ci ne devrait jamais être en contact avec le cône bleu de la flamme du brûleur. Les fusions au-dessus d'une flamme entraînent généralement la perte d'une partie du fer de la prise par combinaison avec le creuset en platine. On peut garder le milieu oxydant durant la fusion en employant un four à moufle, froid au moment de la mise en marche ou à une température inférieure à 500°C et porté progressivement à la température désirée (2).
8. L'addition d'une petite quantité de pâte de papier sans cendres à la solution avant la filtration, aide à recueillir le petit précipité de silice résiduel.

9. Pour récupérer la silice qui peut adhérer à la paroi intérieure du bécher après la filtration, essuyer la partie supérieure avec un petit morceau de papier filtre mouillé qui sera placé dans le creuset en platine contenant le précipité de silice initial.
10. On devrait brûler le papier à la température la plus basse possible afin d'éviter la formation de carbure de silicium noir. La présence de ce composé augmente la valeur des résultats du dosage de la silice, car l'acide fluorhydrique utilisé pour la volatilisation subséquente de la silice, décompose le carbure et le carbone obtenu est brûlé et éliminé sous forme de dioxyde au cours de la calcination finale des substances non volatiles (2).
11. Si l'échantillon contient du tungstène, on devrait calciner le résidu à une température inférieure à 850°C afin d'éviter la volatilisation de trioxyde de tungstène (3,4).
12. Au cours de la calcination, éviter la perte mécanique du résidu de silice léger et duveteux.
13. Le précipité de silice calciné finement divisé étant hygroscopique, on devrait peser le creuset et le résidu dès qu'ils sont froids afin d'éviter l'erreur due à l'absorption d'eau.
14. Pour un travail précis, on devrait répéter le traitement du résidu de silice impur par les acides fluorhydrique et sulfurique afin d'assurer la volatilisation de toute la silice sous forme de tétrafluorure de silicium.
15. Si l'on soupçonne la présence de phosphates dans le résidu, on devrait éliminer l'acide sulfurique en excès par évaporation à la température la plus basse possible afin d'éviter l'erreur due à l'expulsion d'acide phosphorique (3).
16. Dans ce mode opératoire et dans les suivants, on ne tient pas compte de la petite quantité de silice soluble qui reste dans le filtrat et qui ne peut être récupérée en effectuant une troisième déshydratation. L'erreur causée dans le dosage de la silice est relativement faible; la quantité de silice en solution après deux déshydratations peut être plus que compensée par l'apport de silice par les réactifs et par les récipients en verre utilisés, si on n'effectue pas d'essai à blanc (5).
17. Ce mode opératoire ne s'applique pas aux minerais contenant une quantité appréciable d'argent, d'or, de plomb, ou de palladium.
18. Toute croûte au-dessus d'un liquide qui se serait formée au cours de l'évaporation de la solution de prise devrait être brisée et le liquide agité avec une tige en platine ou un agitateur en pyrex à bout arrondi. Une évaporation incomplète rend la filtration difficile (2).
19. Le résidu contenant la silice déshydratée et des chlorures anhydres ne devrait pas être traité d'abord à l'eau; dans ces conditions, le fer et l'aluminium s'hydrolysent dans une certaine mesure et forment des chlorures basiques insolubles qui ne se dissoudront pas complètement au cours de l'addition subséquente d'acide chlorhydrique (4).
20. Puisque la quantité de silice qui retourne à l'état colloidal ou devient soluble dans l'acide chlorhydrique dilué augmente avec la durée du chauffage et la durée de repos avant la filtration, on ne devrait pas prolonger inutilement le chauffage destiné à dissoudre les sels solubles, on devrait aussi filtrer ensuite la solution sans délai (5).
21. On ne devrait pas effectuer la déshydratation du résidu à une température supérieure à 110°C à cause de l'interaction possible, en présence de magnésium, du chlorure de magnésium et de la silice pour former le silicate de magnésium soluble. Un chauffage prolongé entraîne une contamination accrue de la silice par des ions étrangers 4,5.
22. Ce mode opératoire ne s'applique pas aux échantillons contenant plus de 0,25 % environ de fluorure.
23. À ce stade, en présence de quartz ou de silicates non décomposés, procéder comme suit:

    Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541), transférer complètement le résidu sur le papier filtre et laver le papier et

le résidu avec de l'acide sulfurique à 10 %. Placer le papier et son contenu dans un creuset de 30 mL en platine et brûler le papier à basse température. Calciner et faire fondre le résidu avec 1-2 g de carbonate de sodium et dissoudre le produit fondu dans le filtrat initial tel que décrit dans le mode opératoire A a), puis procéder tel qu'indiqué.

24. Puisque les roches et les minéraux silicatés, l'argile et le schiste argileux contiennent une quantité appréciable d'aluminium, leur teneur en silice peut être déterminée en présence de quantités de fluorure bien plus grandes que dans les minerais à faible teneur en aluminium (2,6)

25. La calcination de la prise d'essai oxyde les substances réductrices (matières carbonées et pyrite par exemple) qui pourraient attaquer le creuset en platine au cours de la fusion subséquente.

26. Si, en utilisant un baguette de verre, il est possible d'observer ou déceler un assez grand nombre de grains de matière non décomposée, sous forme de résidu granulé, il faudrait jeter la prise et recommencer la fusion à plus haute température.

27. Le filtrat peut être utilisée pour le dosage de l'aluminium par méthode gravimétrique à l'hydroxyde d'ammonium (mode opératoire C, p.309), le dosage du calcium par la méthode volumétrique à l'oxalate (p.422) et le dosage du magnésium par la méthode gravimétrique au pyrophosphate (p.344). On devrait conserver le filtrat provenant du blanc de réactifs: il servira de blanc dans le dosage de l'aluminium.

28. Avec les échantillons à forte teneur en silice, l'erreur dans le dosage de la silice (Remarque 16) au niveau de 40 à 75 % est de près de 0,2 % (6). Dans l'analyse classique des silicates, la méthode habituelle de récupération de la petite quantité de silice soluble qui demeure dans le filtrat après la deuxième déshydratation suppose l'occlusion de la silice par le précipité mixte d'oxyde hydratés (R_2O_3) de fer, d'aluminium et d'autres éléments (titane et phosphore par exemple) obtenus par traitement du filtrat avec l'hydroxyde d'ammonium. La silice résiduelle occluse est ensuite dosée selon la même méthode, en principe, que celle qui est décrite dans le mode opératoire B, après calcination et fusion des oxydes mixtes hydratés avec le pyrosulfate de potassium. La précision de cette méthode est douteuse, car la silice qui reste en solution n'est pas occluse en totalité par le précipité mixte d'oxydes hydratés et parce que cette méthode prévoit essentiellement la récupération de la silice résiduelle par une troisième déshydratation (2,5,6). Pour une analyse exacte, il vaut mieux doser la silice résiduelle dans le filtrat obtenu après la première ou la deuxième déshydratation par une méthode spectrophotométrique appropriée (2,7).

29. Il est recommandé d'ajouter une petite quantité d'alcool avant la dissolution du produit fondu dans l'acide chlorhydrique pour réduire à l'état divalent le manganèse (VI) éventuellement présent. On évite ainsi, au cours de la dissolution du produit fondu, l'attaque du creuset en platine par le chlore libre produit par la réaction de l'ion manganate avec l'acide chlorhydrique (4).

30. Pour éviter une perte due à la réaction rapide entre les carbonates et l'acide, humecter la prise d'essai avec environ 10 mL d'eau, couvrir le bécher et ajouter lentement, par petites fractions, 10 mL d'acide chlorhydrique concentré. Après la décomposition complète des carbonates, procéder tel que décrit.

31. Avec le mode opératoire A a), le filtrat obtenu après la récupération de la silice résiduelle peut être utilisé pour le dosage de l'aluminium par la méthode gravimétrique à l'hydroxyde d'ammonium (mode opératoire D, p.309), le dosage du calcium par la méthode volumétrique à l'oxalate (p.422), et celui du magnésium par la méthode gravimétrique au pyrophosphate (p.344). On devrait conserver le filtrat provenant du blanc de réactifs;

il servira de blanc dans le dosage de l'aluminium.

CALCULS

$$\%SiO_2 = \frac{L_S - L_B}{\text{masse de la prise d'essai (g)}} \times 100$$

où:

L_S = perte de masse (g) du résidu de silice impur calciné après traitement aux acides fluorhydrique et sulfurique

L_B = perte de masse (g) du résidu du blanc après traitement aux acides fluorhydrique et sulfurique

AUTRES APPLICATIONS

Le mode opératoire A a) peut être utilisée pour le dosage de la silice dans l'acier, les laitiers d'aciérie, les métaux, les alliages et le ciment. Elle peut aussi s'appliquer aux minerais de chrome après élimination du chrome par volatilisation sous forme de chlorure de chromyle. Les modes opératoires C a) et b) s'appliquent au grès, au sable siliceux, au quartzite, au carbure de silicium, à la bauxite, à la magnésite, à la brique réfractaire et au verre exempt de bore (4).

RÉFÉRENCES

1. American Society for Testing and Materials "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E247-71:745-747; 1971.

2. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience: 2:136-159; 1962.

3. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 671-682; 1953.

4. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed.); New York, Van Nostrand; 1:950-960, 966-972; 1115; 1962.

5. Kolthoff, I.M. et Sandell, E.B. "Textbook of quantitative inorganic analysis" (Revised ed); New York, MacMillan, 398-409, 738-739; 1948.

6. Shell, H.R. "Determination of silica in fluo-silicates without removal of fluorine"; Anal Chem 27:2006-2007; 1955.

7. Jeffrey, P.G. et Wilson, A.D. "A combined gravimetric and photometric procedure for determining silica in silicate rocks and minerals"; Analyst 85:478-486; 1960.

DOSAGE DE LA SILICE DANS LE SABLE SILICEUX, LE GRÈS ET LE QUARTZITE PAR VOLATILISATION SOUS FORME DE TÉTRAFLUORURE DE SILICIUM (MÉTHODE DE CONTRÔLE RAPIDE)

PRINCIPE

La silice est déterminée à partir de la perte de masse de la prise d'essai après calcination et volatilisation de la silice sous forme de tétrafluorure de silicium à partir d'un milieu d'acide fluorhydrique-acide perchlorique (1,2).

GÉNÉRALITÉS

La prise d'essai est calcinée à environ 1 150°C pour éliminer l'eau, pour oxyder les matières carbonées et transformer en oxydes, les sulfures ou les carbonates présents. La prise d'essai calcinée est pesée, puis traitée à l'acide fluorhydrique et à l'acide perchlorique pour volatiliser la silice sous forme de tétrafluorure de silicium et pour transformer en perchlorates les fluorures non volatiles formés (sodium, potassium, calcium, magnésium, aluminium et fer). La solution est évaporée à sec, et le résidu obtenu est calciné de nouveau à 1 150°C pour transformer les perchlorates en oxydes puis il est pesé.

INTERFÉRENCES

Les chlorures de métaux alcalins présents ne sont pas décomposés en oxydes ou volatilisés au cours de la calcination initiale et leur présence conduit à de faibles résultats dans le dosage de la silice en raison de leur transformation en perchlorates durant la volatilisation de la silice, et par la suite en oxydes plus lourds au cours de la calcination du résidu non volatile. La présence des phosphates et des sulfates de métaux alcalins et alcalino-terreux peut conduire à des résultats élevés dans le dosage de la silice si leur composition demeure inchangée durant la première calcination, mais ils sont en partie ou complètement transformés en oxydes plus légers durant la deuxième calcination (1).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux matières contenant au moins environ 98 % de silice.

MODE OPÉRATOIRE

Dans une capsule en platine de 100 mL, placer 1 g d'échantillon en poudre, calciner à environ 1 150°C dans un four à moufle pendant 15 min environ, refroidir dans un dessiccateur et peser. Répéter la calcination et la pesée jusqu'à l'obtention d'une masse constante, puis ajouter 20 mL d'acide fluorhydrique concentré et traiter le mélange par digestion à la température ambiante pendant environ 2 h ou de préférence jusqu'au lendemain. Ajouter 5 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer la solution obtenue aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, rincer les parois de la capsule avec de l'eau et ajouter 10 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pendant 15-20 min, évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique (Remarque 1) puis à sec. Calciner le résidu à 1 150°C pendant 15 min environ, refroidir dans un dessiccateur et peser. Répéter la calcination et la pesée jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

REMARQUE

1. Si en utilisant une tige de platine on peut observer ou déceler des substance non décomposées sous forme de résidu granulé, il peut être nécessaire de répéter le traitement de la prise d'essai à l'acide fluorhydrique pour obtenir la décomposition complète de la silice et des silicates.

CALCUL

$$\% \ SiO_2 = \frac{L}{\text{masse de la prise d'essai (g)}} \times 100$$

où:

L = perte de masse (g) de la prise d'essai calcinée après traitement aux acides fluorhydrique et perchlorique.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être employée pour le dosage de la silice ou du silicium dans les matières réfractaires siliceuses et le silicium élémentaire si on utilise de l'acide nitrique pour la décomposition (2).

RÉFÉRENCES

1. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied Inorganic Analysis", (2nd ed); New York; Wiley; 851-852; 1953.

2. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on Analytical Chemistry", (Part II); New York, Interscience; 2:155,202; 1962.

DOSAGE DU SOUFRE TOTAL DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE AU SULFATE DE BARYUM

PRINCIPE

Le soufre est dosé par gravimétrie sous forme de sulfate de baryum après transformation du soufre élémentaire, des sulfures et d'autres formes de soufre en sulfate et précipitation du sulfate par le chlorure de baryum dans un milieu d'acide chlorhydrique dilué (1-3).

GÉNÉRALITÉS

Les minerais sulfurés solubles dans les acides et leurs produits de traitement sont traités par une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone ou de brome et de bromure de potassium, ainsi qu'à l'acide nitrique pour oxyder en sulfate, le soufre et les composés du soufre; la silice est déshydratée par évaporation avec l'acide chlorhydrique. En l'absence de plomb, de strontium, de baryum, de chrome ou de grandes quantités de calcium ou de fer, les sels sont dissous dans l'acide chlorhydrique dilué et la silice et les autres substances insolubles sont éliminées par filtration. Le sulfate contenu dans le filtrat obtenu est précipité par la suite par le chlorure de baryum et le précipité est séparé par filtration, calciné et pesé. Si le précipité contient du molybdène occlus, il est fondu avec du carbonate de sodium, et le molybdène est séparé du sulfate par précipitation avec la α-benzoïne-oxime.

En présence du chrome ou de grandes quantités de fer et en l'absence de plomb, de strontium, de baryum et de grandes quantités de calcium, le chrome et le fer sont réduits respectivement aux états trivalent et divalent par l'aluminium métallique dans un milieu d'acide chlorhydrique dilué. Le sulfate de la solution obtenue est précipité. En présence de plomb, de strontium ou de grandes quantités de calcium, les oxydes hydratés de fer, de plomb, et de divers autres éléments sont précipités par l'hydroxyde d'ammonium, et la solution est traitée au carbonate d'ammonium pour transformer les sulfates de plomb, de strontium ou de grandes quantités de calcium, les oxydes hydratés de fer, de plomb, et de divers autres éléments sont précipités par l'hydroxyde d'ammonium, et la solution est traitée au carbonate d'ammonium pour transformer les sulfates de plomb, de strontium en carbonates insolubles et en sulfate soluble avant le dosage final du sulfate. En présence de baryum, les matières insolubles dans les acides sont fondues avec le carbonate de sodium pour transformer le sulfate de baryum insoluble en carbonate de baryum et sulfate soluble.

On décompose les minerais sulfurés réfractaires et les autres minerais et produits du traitement contenant du plomb, du baryum, du strontium ou du calcium par fusion avec le carbonate et le peroxyde de sodium pour transformer les sulfates insolubles et les autres formes de soufre en sulfate soluble. Le produit fondu est traité par digestion dans l'eau, et la solution obtenue est filtrée pour éliminer les carbonates insolubles des éléments ci-dessus et les oxydes hydratés de fer et des autres éléments. On précipite le sulfate du filtrat obtenu après l'élimination de la silice résiduelle et la réduction du chrome éventuellement présent par l'aluminium métallique.

INTERFÉRENCES

La présence du plomb, du baryum, du strontium et de grandes quantités de calcium entraînent de faibles résultats dans le dosage du soufre si l'on néglige le résidu de silice insoluble dans les acides, obtenu par oxydation "humide" au brome et à l'acide nitrique du soufre élémentaire et des composés de soufre. Ces éléments réagissent avec le sulfate produit pour former des sulfates insolubles qui sont retenus dans le résidu insoluble dans les acides (1,2). Le sulfate des résidus insolubles contenant des sulfates de plomb, de strontium ou de calcium est récupérée en transformant les sulfates insolubles en carbonates insolubles et en sulfate soluble: pour cela on traite au carbonate d'ammonium, une

solution ammoniacale diluée de la prise d'essai, contenant le résidu et du nitrate d'ammonium (4). L'excès de strontium et de calcium ainsi que le plomb qui sont éventuellement présents sous forme de nitrates solubles dans la solution de prise initiale produiraient des interférences dans la précipitation subséquente du sulfate de baryum en formant des sulfates insolubles. Avec ces méthodes, on les précipite respectivement sous forme de carbonates insolubles; ils sont ensuite séparés du sulfate par filtration. Le plomb présent sous forme de nitrate de plomb serait précipité sous forme d'oxyde hydraté et séparé du sulfate au cours de la filtration.

Il faut que les résidus contenant du sulfate de baryum soient fondus avec du carbonate de sodium pour transformer le sulfate insoluble en sulfate soluble; le produit fondu est ensuite traité par digestion dans l'eau suivie d'une filtration pour éliminer le carbonate de baryum insoluble formé (1,2). Par cette technique, les sulfates de plomb, de strontium et de calcium sont aussi transformés en sulfate soluble.

La présence de grandes quantités de fer (III) entraîne de faibles résultats dans le dosage du soufre, en raison de la coprécipitation de sulfate ferrique avec le sulfate de baryum; par la suite, le sulfate ferrique libère du trioxyde de soufre durant la calcination du précipité et se transforme en oxyde ferrique plus léger que le sulfate de baryum (1). Des quantités de fer (III) faibles ou modérées ne faussent pas considérablement les résultats si le sulfate de baryum est précipité dans un milieu ammoniacal en présence d'oxyde ferrique hydraté. On évite l'interférence due aux grandes quantités de fer (III) et de chrome (VI), qui forme du chromate de baryum insoluble, en réduisant ces éléments (et le plomb, le cuivre et l'antimoine éventuellement présents) par l'aluminium métallique (1-3). Le chrome (III) ne réagit pas avec le chlorure de baryum et on minimise la coprécipitation du sulfate ferreux en le précipitant dans un grand volume de solution froide par addition lente de chlorure de baryum (1,3).

La présence de grandes quantités de sels de sodium, de potassium et d'ammonium entraîne de faibles résultats dans le dosage du soufre, car ils précipitent en même temps sous forme de sulfates et de sulfates acides. Il en résulte une substitution d'un élément léger au baryum dans le précipité pesé et une perte d'acide sulfurique et d'hydroxyde d'ammonium au cours de la calcination. On minimise la coprécipitation de ces composés en précipitant le sulfate par addition rapide de chlorure de baryum à une solution chaude (2,3).

On évite l'interférence due à l'acide nitrique et aux nitrates qui sont fortement occlus par le précipité de sulfate de baryum, en éliminant au préalable ces composés par évaporation répétée de la solution de prise à sec avec de l'acide chlorhydrique (1,2). L'erreur positive due au molybdène, qui contamine le précipité (5), est éliminée, par une nouvelle précipitation du sulfate après fusion au charbonate de sodium du précipité de sulfate de baryum calciné, par digestion du produit fondu dans l'eau, par séparation du carbonate de baryum par filtration, puis par élimination du molybdène résiduel du filtrat par précipitation à la α-benzoïne-oxime (6).

La silice, les éléments qui forment des chlorures insolubles (argent, plomb et mercure par exemple) et les éléments qui s'hydrolysent (titane, zirconium, niobium et tantale par exemple) dans le milieu d'acide chlorhydrique dilué employé pour la précipitation du sulfate de baryum, sont séparés du sulfate, soit par filtration, soit par une des techniques de séparation indiquées au paragraphe "Généralités". Ces méthodes ne permettent pas de séparer complètement le tungstène d'avec le sulfate, mais quelques milligrammes peuvent être présents durant la précipitation du sulfate sans fausser considérablement la teneur en soufre obtenue (7).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons contenant 0,01 % environ ou plus de soufre.

RÉACTIFS

SOLUTION DE BROME DANS LE TÉTRACHLORURE DE CARBONE à 40 % *v/v*. Mélanger 20 mL de brome et 30 mL de tétrachlorure de carbone dans un flacon bouché en verre.

SOLUTION DE BROME ET DE BROMURE DE POTASSIUM, respectivement à 10 % *V/V* et 16 % *m/V*. Dissoudre 32 g de bromure de potassium dans un volume minimal d'eau, ajouter 20 mL de brome, mélanger et diluer à 200 mL avec de l'eau. Conserver dans un flacon bouché en verre.

SOLUTION DE CHLORURE DE BARYUM à 10 % *m/V*.

SOLUTION DE NITRATE D'ARGENT à 1 % *m/V*. Dissoudre 1 g de nitrate d'argent dans de l'eau, ajouter 5-10 gouttes d'acide nitrique concentré et diluer à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE NITRATE FERRIQUE à 15 % *m/V*. Dissoudre 15 g de nitrate ferrique non anhydraté [$Fe(NO_3)_3.9H_2O$] dans de l'eau et diluer à 100 mL.

SOLUTION DE ROUGE DE MÉTHYLE (INDICATEUR) à 0,1 % *m/V* dans l'alcool éthylique. Conserver dans un flacon compte-gouttes.

SOLUTION SATURÉE DE CARBONATE D'AMMONIUM.

SOLUTION D'α-BENZOÏNE-OXIME à 5 % *m/V*. Dissoudre 5 g du réactif dans une solution contenant 95 mL d'eau. Conserver au frais dans un flacon sombre. Préparer une solution fraîche tous les cinq jours.

SOLUTION D'α-BENZOÏNE-OXIME à 0,025 % *m/V*. Diluer 5 mL de la solution à 5 % à 1 L avec une solution froide d'acide chlorhydrique à 1 %. Préparer une solution fraîche.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 % et 0,2 % *V/V*.

SOLUTION DE CARBONATE DE SODIUM à 1 % *m/V*.

POUDRE D'ALUMINIUM.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, on effectue un essai à blanc parallèlement aux essais avec la prise (Remarque 1).

A - Décomposition acide (oxydation humide) des minerais sulfurés solubles dans les acides et leurs produits de traitement

a) En l'absence de plomb, de strontium, de baryum, de chrome et de grandes quantités de calcium et de fer

Dans un bécher sec de 400 mL, placer 0,2-1 g d'échantillon (Remarque 2) broyé à 80 mailles (Remarque 3) et contenant jusqu'à 100 mg environ de soufre et couvir le bécher avec un verre de montre sec. Ajouter 6-8 mL de solution de brome dans le tétrachlorure de carbone à 40 % (Remarques 4 et 5) agiter le bécher pour disperser le produit et laisser reposer le mélange à la température ambiante pendant 15 min. Ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré et laisser reposer la solution pendant encore 15 min en mélangeant de temps à autre. Placer le bécher dans un bain-marie, chauffer la solution à environ 90°C jusqu'à ce que toute réaction ait cessé et que la majeure partie du brome ait été chassée, puis replacer le verre de montre par un verre de montre strié et laisser la solution s'évaporer à sec. Refroidir, rincer les parois du bécher avec 10-15 mL d'acide chlorhydrique concentré, évaporer de nouveau la solution dans le bain-marie jusqu'à sec pour chasser l'acide nitrique et cuire le résidu dans une étuve à 100°C (Remarque 6) pendant 1-2 h pour déshydrater la silice.

Ajouter au résidu 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et 50 mL d'eau, rincer les parois du bécher et le verre de montre avec une petite quantité d'eau et faire bouillir la solution pendant 5-10 min pour assurer la dissolution complète des sels solubles. Diluer environ 100 mL avec de l'eau et porter la solution à ébullition. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 600 mL et bien laver le bécher, le papier et le résidu à l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu.

Diluer le filtrat à environ 400 mL avec de l'eau (Remarque 7) et porter la solution à ébullition. Ajouter quelques gouttes de solution de rouge de méthyle à 0,1 %, neutraliser approximativement la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter l'oxyde de fer hydraté et ajouter 5-10 gouttes en excès. Tout

en agitant, ajouter 15 mL de solution de chlorure de baryum à 10 %, puis ajouter goutte à goutte suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre le précipité de fer et ajouter 2 mL en excès (Remarques 8 et 9). Porter la solution à ébullition et laisser déposer le précipité pendant 2 h environ (Remarques 10 et 11) ou de préférence jusqu'au lendemain. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 42) et pâte à papier, transférer complètement le précipité sur le papier filtre et jeter le filtrat. Placer un bécher propre sous l'entonnoir, laver le papier et le précipité une ou deux fois avec une solution froide d'acide chlorhydrique à 0,2 % (Remarque 12), puis avec de l'eau chaude jusqu'à ce que le précipité ne contienne plus de chlorures (Remarques 13 et 14).

Mettre le papier et le précipité dans un creuset taré en platine de 30 mL, sécher et brûler le papier à la plus basse température possible (Remarque 15) et calciner à 800-900°C.

Si l'échantillon ne contient pas de molybdène, refroidir le creuset dans un dessiccateur et peser. Répéter la calcination et la pesée jusqu'à l'obtention d'une masse constante et corriger le résultat obtenu pour la prise d'essai en soustrayant celui de l'essai à blanc.

Si l'échantillon contient du molybène (Remarque 16), ajouter 2-3 g de carbonate de sodium au précipité calciné de sulfate de baryum et faire fondre la mélange à environ 1 100°C. Refroidir, mettre le creuset et son contenu dans un bécher de 250 mL et ajouter 50 mL d'eau. Chauffer à feu doux jusqu'à la désagrégation complète du produit fondu, puis enlever le creuset après l'avoir bien lavé, à l'eau chaude. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 42) dans un bécher de 250 mL et laver 3 fois le bécher et 9 à 12 fois le papier et le précipité à l'eau tiède. Jeter le papier et le précipité. Ajouter au filtrat quelques gouttes de solution de rouge de méthyle à 0,1 %, neutraliser approximativement la solution avec de l'acide chlorhydrique concentré et ajouter 2 mL en excès. Refroidir la solution à 15-20°C, ajouter un peu de pâte à papier sans cendre et 2-3 mL (une plus grande quantité, si nécessaire) de solution d'α-benzoïne-oxime à 5 % pour précipiter le molybdène présent. Bien agiter la solution, la filtrer (papier filtre Whatman n° 541) dans un bécher de 600 mL, et laver 12 à 15 fois le papier et le précipité avec la solution froide d'α-benzoïne-oxime à 0,025 %. Jeter le papier et le précipité. Neutraliser approximativement la solution en ajoutant goutte à goutte de l'hydroxyde d'ammonium concentré, puis ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à environ 400 mL avec de l'eau. Porter la solution à ébullition et, en agitant, ajouter rapidement 15 mL d'une solution chaude de chlorure de baryum à 10 %. Laisser déposer le précipité pendant 2 h ou jusqu'au lendemain, puis filtrer, laver (Remarque 17), calciner et peser le précipité de sulfate de baryum tel que décrit précédemment.

b) En l'absence de plomb, de strontium, de baryum et de grandes quantités de calcium (présence de chrome ou de grandes quantités de fer)

Après la décomposition de la prise d'essai, l'élimination de l'acide nitrique et la déshydratation de la silice tel que décrit précédemment, ajouter au résidu 4 mL d'acide chlorhydrique concentré et 50 mL d'eau, rincer les parois du bécher et le verre de montre avec une petite quantité d'eau et faire bouillir la solution pendant 5-10 min pour dissoudre les sels solubles. Laisser refroidir la solution pendant 5 min, couvrir le bécher et ajouter 0,2 g d'aluminium métallique pulvérisé. Mélanger et chauffer à feu doux jusqu'à ce que la solution devienne incolore ou verte, selon l'absence ou la présence de chrome. Rincer les parois du bécher et le verre de montre avec de l'eau, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 1 L et bien laver le bécher, le papier et le résidu à l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu.

Diluer le filtrat à 700 mL environ avec de l'eau et refroidir la solution à la température ambiante. À l'aide d'une burette, tout en agitant, ajouter goutte à goutte 25 mL de solution de chlorure de baryum à 10 % à un rythme ne dépassant pas 2-3 mL par minute. Laisser déposer le précipité pendant 2 h environ ou jusqu'au lende-

main, puis procéder à la filtration et au traitement du précipité, également à l'élimination du molybdène occlus, si nécessaire, tel que décrit précédemment.

c) En présence de plomb, de strontium ou de grandes quantités de calcium (absence de baryum)

Après la décomposition de la prise d'essai, l'élimination du brome et l'évaporation initiale de la solution à sec comme indiqué dans le mode opératoire A a), ajouter au résidu 5 mL d'acide nitrique concentré et environ 50 mL d'eau et faire bouillir la solution pendant 5-10 min pour dissoudre les sels solubles. Diluer la solution à environ 150 mL avec de l'eau et, en présence de plomb, ajouter si nécessaire suffisamment de solution de nitrate ferrique à 15 % (Remarque 18) pour que la teneur en fer soit au moins 20 fois supérieure à celle du plomb. Porter la solution à ébullition, ajouter suffisamment d'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter l'oxyde de fer hydraté, puis ajouter 1 mL en excès et 15 mL de solution saturée de carbonate d'ammonium. Faire bouillir la solution pendant quelques minutes pour coaguler le précipité d'oxydes mixtes hydratés et de carbonates obtenu, filtrer (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 600 mL et bien laver le bécher, le papier et le précipité à l'eau chaude.

À l'aide d'un jet d'eau chaude, transférer le gros du précipité dans le bécher initial, couvrir et ajouter suffisamment d'acide nitrique concentré pour dissoudre le précipité. Ajouter 5 mL en excès et faire bouillir la solution pendant 5-10 min pour chasser le dioxyde de carbone. Diluer à 150 mL avec de l'eau et porter la solution à ébullition. Précipiter de nouveau les oxydes mixtes hydratés et les carbonates (Remarque 19), filtrer la solution sur le même papier filtre et laver le papier et le précipité tel que décrit précédemment. Recueillir le filtrat et les solutions de lavage dans le bécher contenant le filtrat initial et jeter le papier et le précipité.

Ajouter aux filtrats réunis quelques gouttes de solution de rouge de méthyle à 0,1 % et neutraliser avec soin la solution avec de l'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 10 mL en excès et faire bouillir la solution pendant 5-10 min pour chasser le dioxyde de carbone. Enlever le couvercle, évaporer la solution à environ 50 mL, puis ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et faire bouillir la solution pendant 30 min environ pour détruire les sels d'ammonium. Remplacer le couvercle par un verre de montre strié, placer le bécher dans un bain-marie et laisser la solution s'évaporer à sec. Refroidir, rincer les parois du bécher avec 10-15 mL d'acide chlorhydrique concentré et évaporer de nouveau la solution jusqu'à sec, dans un bain-marie. Répéter deux nouvelles fois le traitement à l'acide chlorhydrique et l'évaporation pour éliminer complètement le nitrate d'ammonium et cuire le résidu comme indiqué dans le mode opératoire A a). Ajouter au résidu 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et 50 mL d'eau, rincer les parois du bécher et le verre de montre avec une petite quantité d'eau et faire bouillir la solution pendant 5-10 min pour dissoudre les sels.

En l'absence de chrome, filtrer si nécessaire la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 600 mL, pour éliminer la silice résiduelle et diluer le filtrat à 400 mL avec de l'eau. Porter la solution à ébullition et, en agitant, précipiter le sulfate de baryum par addition lente, goutte à goutte, de 15 mL de solution de chlorure de baryum à 10 %. Laisser déposer le précipité, puis procéder à la filtration et au traitement subséquent du précipité (Remarque 17) comme indiqué dans le mode opératoire A a).

En présence de chrome, ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré, porter la solution à ébullition et procéder à la réduction du chrome, à la précipitation du sulfate de baryum et à la détermination du soufre comme indiqué dans le mode opératoire A b).

d) En présence de baryum (absence de strontium et de grandes quantités de calcium)

Après la décomposition de la prise d'essai, la dissolution du résidu dans l'acide chlorhydrique dilué et la filtration de la solution

obtenue pour éliminer les matières insolubles comme indiqué dans le mode opératoire A a), placer le papier et le résidu dans un creuset en platine ou en porcelaine de 30 mL (Remarque 20), brûler le papier à basse température et calciner à 600-700°C. Faire fondre le résidu avec 1-2 g de carbonate de sodium, refroidir, et placer le creuset dans un bécher de 250 mL contenant environ 75 mL d'eau. Chauffer à feu doux jusqu'à désagrégation complète du produit fondu, puis enlever le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau chaude. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 42) dans un bécher de 250 mL et bien laver le bécher, le papier et le précipité avec la solution chaude de carbonate de sodium à 1 %. Jeter le papier et le précipité.

Ajouter au filtrat quelques gouttes de solution de rouge de méthyle à 0,1 % et neutraliser avec soin la solution avec de l'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 5 mL en excès et faire bouillir la solution pendant 5-10 min pour chasser le dioxyde de carbone. Évaporer la solution à environ 25 mL, puis à sec dans un bain-marie et cuire le résidu comme indiqué dans le mode opératoire A a) pour déshydrater la silice résiduelle. Ajouter au résidu 25 mL d'eau et 5-10 gouttes d'acide chlorhydrique concentré et faire bouillir pendant 5 min pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans le bécher qui contient le filtrat initial et bien laver le bécher, le papier et le résidu à l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu.

En l'absence de chrome et de grandes quantités de fer, diluer la solution à environ 400 mL avec de l'eau et procéder à la précipitation du sulfate de baryum et au dosage subséquent du soufre comme indiqué dans le mode opératoire A a).

En présence de chrome ou de grandes quantités de fer, ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré, évaporer la solution à environ 50 mL et procéder à la réduction du chrome et du fer, à la précipitation du sulfate de baryum et à la détermination du soufre comme indiqué dans la mode opératoire A b).

b - Fusion de minerais sulfurés réfractaires et des autres minerais et produits de traitement (présence de plomb, de baryum, de strontium et/ou de calcium)

Dans un creuset en fer de 60 mL, placer 0,2-2 g d'échantillon contenant jusqu'à 100 mg environ de soufre et ajouter 1 g de carbonate de sodium et un excès de masse 6 fois plus grand de peroxyde de sodium. Bien mélanger et placer le creuset dans un trou pratiqué dans un morceau de panneau d'amiante (Remarque 21). Couvrir le creuset, chauffer le mélange au-dessus d'une flamme nue à une température juste suffisante pour le faire fondre. Enlever le couvercle et tourner le creuset pour étaler le produit fondu selon une couche mince sur sa paroi intérieure. Laisser refroidir le produit fondu, puis mettre le creuset et le couvercle dans une bécher de 400 mL (couvert) contenant environ 100 mL d'eau. À la fin de la réaction, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés à l'eau chaude et faire bouillir la solution pendant au moins 10 min pour détruire le peroxyde résiduel. Si nécessaire ajouter 1-2 mL d'alcool éthylique pour réduire l'ion permanganate éventuellement présent et faire bouillir la solution pendant encore 5 min pour précipiter le manganèse sous forme de dioxyde. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 52) sous vide dans un entonnoir de Buchner et laver au moins 10 fois le papier et le précipité avec la solution chaude de carbonate de sodium à 1 %. Jeter le papier et le précipité.

Transvaser le filtrat dans un bécher de 600 mL, ajouter quelques gouttes de solution de rouge de méthyle à 0,1 % et neutraliser avec soin la solution avec de l'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 10 mL en excès et faire bouillir la solution pendant 5-10 min pour chasser le dioxyde de carbone. Évaporer la solution à sec et cuire le résidu comme indiqué dans le mode opératoire A a) pour déshydrater la silice résiduelle. Ajouter au résidu 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et 50 mL d'eau et rincer les parois du bécher avec une petite quantité d'eau. Faire bouillir la solution pendant 5-10 min pour dissouder les sels, puis, selon l'absence ou la présence de chrome, procéder à la précipitation du sulfate de baryum

et au dosage subséquent du soufre comme indiqué dans le mode opératoire A c).

REMARQUES

1. Pour une analyse précise, on devrait effectuer un essai blanc parallèlement aux essais avec la prise en raison de la présence d'oxydes de soufre dans l'air du laboratoire et dans les réactifs employés.
2. Le traitement de la prise par les acides, en milieu oxydant, ne donne que le sulfate et le sulfure solubles dans les acides. Si on soupçonne la présence de minéraux sulfurés insolubles dans les acides, on devrait décomposer la prise d'essai par fusion avec du carbonate de sodium et du peroxyde de sodium comme indiqué dans le mode opératoire B. Les modes opératoires A a) et d) et B ne s'appliquent pas aux échantillons contenant de grandes quantités de tungstène.
3. Pour éviter l'oxydation des minéraux sulfurés, les échantillons contenant des sulfures, la pyrite particulièrement, ne doivent pas être broyés à moins de 100 mailles environ. Un broyage fin entraîne de légères pertes de soufre sous forme de dioxyde et une formation appréciable de sulfate (2).
4. L'oxydation de la prise par le brome et l'acide nitrique devrait être effectuée sous une hotte bien ventilée.
5. Il est recommandé d'ajouter 10 mL de solution à 10 % de brome et 16 % de bromure de potassium plutôt que de la solution à 40 % de brome dans du tétrachlorure de carbone avec les minerais de pyrrhotine. L'addition de solution de brome et de tétrachlorure de carbone plus concentrée à des prises de ces minerais peut provoquer une perte de soufre due à la violence de la réaction (1).
6. Veiller à ne pas surchauffer le résidu, car il peut en résulter une perte de soufre par volatilisation sous forme d'anhydride sulfurique.
7. Le volume de la solution où le sulfate est précipité devrait être relativement grand pour minimiser l'absorption d'autres ions par le sulfate de baryum obtenu.
8. La solution finale ne devrait contenir qu'un faible excès d'acide chlorhydrique (concentration de 0,05 M environ), car la solubilité du sulfate de baryum augmente avec la concentration en acide. En présence d'un excès de chlorure de baryum, la solubilité du précipité est très faible avec cette concentration d'acide. La présence d'un léger excès d'acide chlorhydrique est nécessaire pour éviter la coprécipitation de l'oxyde de baryum hydraté, pour favoriser la formation d'un précipité à gros grains facile à filtrer et pour empêcher la précipitation possible de composés de baryum comme le carbonate et le phosphate qui sont insolubles dans les solutions neutres ou basiques (3).
9. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de manganèse, le dioxyde de manganèse qui ne serait pas dissous de nouveau à ce stade peut l'être par addition de quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 %.
10. En traitant le précipité par digestion dans une solution chaude ou en le laissant reposer pendant quelques heures avant la filtration, on réduit la coprécipitation ou l'occlusion d'autres ions (1-3).
11. Pour vérifier avant la filtration si la précipitation est complète, ajouter quelques gouttes de solution de chlorure de baryum dans le liquide surnageant.
12. Le lavage à l'acide chlorhydrique dilué facilite l'élimination du fer ferrique contenu dans le papier et le précipité.
13. L'élimination des ions chlorure est complète quand l'addition de quelques gouttes de solution de nitrate d'argent à 1 % à une petite fraction des dernières solutions de lavage donne une solution claire (c'est-à-dire exempte de chlorure d'argent) ou seulement une très faible opalescence.
14. À moins qu'il ne s'agisse d'une analyse extrêmement précise, on peut négliger la petite perte de sulfate de baryum due à sa solubilité dans l'eau de lavage; dans un travail très précis, on peut récupérer comme suit ce sulfate de baryum résiduel:

Évaporer les solutions de lavage à sec, dissoudre le résidu dans 1 mL d'acide chlorhydrique à 50 % et ajouter 25 mL d'eau chaude. Ajouter 2 mL de solution de chlorure de baryum à 10 % et traiter la solution par digestion à 70-80°C pendant quelques heures. Filtrer la solution, transférer complètement le précipité sur le papier filtre et laver le papier et le précipité à l'eau chaude. Procéder comme indiqué à la calcination et à la pesée du précipité et ajouter le résultat obtenu à celui qui a été obtenu pour le précipité principal.

15. Le sulfate de baryum étant facilement réduit par le carbone, ne pas laisser le papier filtre s'enflammer durant la combustion ou la carbonisation, qui devrait être effectuée à des températures inférieures à 600°C en milieu oxydant. Après la carbonisation complète du papier, on peut brûler le carbone en chauffant le creuset jusqu'au rouge sombre (2). Une façon plus commode d'effectuer le séchage, la carbonisation et la calcination du papier et du précipité, consiste à placer le creuset et son contenu dans un four à moufle froid. Une fois le four mis en marche, le séchage, la carbonisation et la calcination se déroulent généralement de façon satisfaisante sans demander d'attention particulière. On peut aussi éviter la réduction et la perte mécanique de sulfate de baryum en recueillant le précipité dans un creuset de Gooch. Avant la calcination du précipité à 800-900°C, ce creuset devrait être séché à 100-120°C.
16. La présence de molybdène occlus est indiquée par la coloration vert jaunâtre du précipité calciné.
17. Le sulfate de baryum étant précipité à ce stade en l'absence de fer, on peut supprimer le lavage à l'acide chlorhydrique à 2 %.
18. Un millilitre de solution de nitrate ferrique non anhydraté à 15 % contient environ 21 mg de fer (III).
19. Le sulfate étant fortement occlus par l'oxyde ferrique hydraté dans un milieu faiblement ammoniacal, il est nécessaire de précipiter de nouveau les oxydes hydratés mixtes et les carbonates pour récupérer le sulfate occlus.
20. Si le résidu contient du sulfate et du chlorure de plomb, on devrait employer un creuset en porcelaine pour la calcination. Avec un creuset en platine, les composés de plomb peuvent être réduits à l'état métallique par le carbone du papier filtre ou par les gaz réducteurs de la flamme, et ils s'allieront par la suite au creuset et le contamineront.
21. Si l'on emploie une flamme pour la fusion de la prise, il est nécessaire d'utiliser un écran protecteur en amiante pour empêcher la contamination du produit fondu par le soufre contenu dans le gaz utilisé. On peut éviter cette contamination en effectuant la fusion de la prise dans un four à moufle.

CALCUL

$$\% S = \frac{0{,}1374 \times (M_P - M_B)}{\text{masse de la prise d'essai (g)}} \times 100$$

où:

M_P = masse (g) du précipité de sulfate de baryum calciné.

M_B = masse (g) du blanc calciné.

AUTRES APPLICATIONS

Les méthodes indiquées dans les modes opératoires A a) à d) peuvent être employées pour le dosage du soufre dans les minérais sulfurés. La méthode indiquée dans le mode opératoire B s'applique aux roches et aux minéraux silicatés (1,2).

RÉFÉRENCES

1. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:1003-1011, 1037; 1962.

2. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 711-722; 1953.

3. Kolthoff, I.M. et Sandell, E.B. "Textbook of quantitative inorganic analysis" (Revised ed); New York, MacMillan; 329-343; 1948.

4. Scott, W.W. et Furman, N.H. "Standard methods of chemical analysis" (5th ed); London, The Technical Press; 1:503, 516; 1939.

5. Lambie, D.A. et Schoeller, W.R. "The separation of molybdenum from tin and from sulfur"; Analyst 65:281-286; 1940.

6. American Society for Testing and Materials. "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal-bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E31-67:107-108; 1971.

7. Référence 6 ci-dessus; Part 32:E352-70:893-894; 1971.

DOSAGE DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR PESAGE SOUS FORME DE SOUFRE APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION AU BENZÈNE (MÉTHODE DE CONTRÔLE RAPIDE)

PRINCIPE

Le soufre élémentaire est extrait dans le benzène et dosé par pesage sous forme de soufre.

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est agité en présence de benzène et la matière insoluble est éliminée par filtration. Le benzène est ensuite éliminé du filtrat par évaporation et le soufre résultant est séché et pesé.

INTERFÉRENCES

Les disulfures huileux (p. ex. le dixanthrogène) qui sont couramment utilisés comme agents de flottation interfèreront probablement dans cette méthode car ils sont aussi extraits dans le benzène. La forme amorphe du sulfure n'est pas comprise dans le résultat car elle est insoluble dans le benzène (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant environ 0,5 % ou plus soufre élémentaire.

APPAREILLAGE

AGITATEUR MÉCANIQUE.

RÉACTIFS

BENZÈNE. Qualité Reagent A.C.S.

MODE OPÉRATOIRE

Placer 5-10 g d'échantillon (Remarque 1) contenant environ 50 mg ou plus de soufre élémentaire dans un Erlenmeyer sec de 500 mL. Ajouter environ 75 mL de benzène, puis boucher l'Erlenmeyer et à l'aide d'un agitateur mécanique, agiter le mélange pendant environ 30 min. Filtrer (papier Whatman n° 40) le mélange résultant dans un bécher taré de 250 mL (Remarque 2) en utilisant du benzène pour laver l'Erlenmeyer. Laver le papier et la matière insoluble trois fois avec des portions de 10-15 mL de benzène. Jeter le papier et le résidu. Laisser le filtrat évaporer à sec à la température ambiante, puis sécher le résidu pendant 1 h à 80-85°C, refroidir le bécher dans un dessiccateur et le peser. Répéter les étapes de séchage et de pesage jusqu'à ce que l'on obtienne une masse constante (Remarque 3).

REMARQUES

1. Les échantillons broyés humides devraient être séchés à environ 25°C sous vide. Si l'échantillon est séché à environ 25°C dans un dessiccateur en présence d'air (1) il en résulte une oxydation qui provoque la formation de sulfure élémentaire supplémentaire. L'échantillon doit aussi être broyé à au moins 100 mailles car la dimension des particules affecte l'extraction du soufre élémentaire (2).
2. Le bécher doit être taré dans les mêmes conditions que celles du séchage et du refroidissement du résidu de soufre élémentaire.
3. Si la teneur en soufre élémentaire de l'échantillon est faible et si les résultats obtenus après séchage et pesage répétés du résidu de soufre sont erratiques, on peut doser le soufre élémentaire en le précipitant et le pesant sous forme de sulfate de baryum après l'avoir oxydé en forme de sulfate par traitement à la solution de bromine-tétrachlorure de carbone et à l'acide nitrique concentré comme décrit dans le processus A a) de la méthode gravimétrique du sulfate de baryum pour le soufre total (p.376). Si l'on applique cette méthode, on peut omettre les étapes de déshydratation et de filtration de la silice.

CALCUL

$$\% \text{ S élémentaire} = \frac{\text{masse du résidu séché (g)}}{\text{masse de l'échantillon (g)}} \times 100$$

RÉFÉRENCES

1. Rolia, E. "Methods of analysis for sulphate for individual thiosalts, and for elemental sulphur produced during the oxidation of sulphide ores"; Mineral Sciences Laboratories Report MRP/MSL 77-21(TR); CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1977.

2. Koren, J.G. "Ultraviolet determination of elemental sulphur"; Appl Spectrosc 23:275-276; 1969.

DOSAGE DU SOUFRE SULFATE TOTAL DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE DE SULFATE DE BARYUM (MÉTHODE DE CONTRÔLE RAPIDE)

PRINCIPE

Cette méthode implique la séparation du sulfate en convertissant les sufates insolubles de baryum, de strontium et de plomb en carbonates insolubles et en sulfate soluble en traitant l'échantillon par une solution de carbonate de sodium. On dose finalement le soufre sulfaté en le pesant sous forme de sulfate de baryum après précipitation du sulfate par le chlorure de baryum à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique dilué (1,2).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est chauffé avec une solution de carbonate de sodium pour transformer les sulfates insolubles en sulfate de sodium soluble. Les carbonates insolubles résultants sont éliminés par filtration. Le sulfate du filtrat est ensuite précipité par le chlorure de baryum et le précipité est séparé par filtration, calciné et pesé.

INTERFÉRENCES

Toutes les erreurs qui se produisent dans la méthode gravimétrique au sulfate de baryum pour le soufre total (p.376) pendant les étapes de précipitation, de filtration et de calcination du précipité du sulfate de baryum s'appliquent aussi dans le cas de cette méthode. Le résultat obtenu pour le soufre sulfaté comprend non seulement le sulfate résultant des minéraux sulfatés insolubles mais aussi celui qui provient des minéraux sulfatés solubles, p. ex. les sulfates de sodium, potassium, calcium et magnésium qui sont aussi solubles dans l'eau chaude ou dans une solution chaude de carbonate de sodium. Le soufre sulfaté insoluble peut être dosé par différence, après avoir dosé le sulfate soluble dans l'eau par la même méthode, sauf que l'échantillon doit être chauffé avec de l'eau et non avec une solution de carbonate de sodium (2).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant un minimum d'environ 0,01 % de soufre sulfaté.

RÉACTIFS

SOLUTION DE ROUGE DE MÉTHYLE à 0,1 % *m/V* de l'alcool éthylique. Conserver la solution dans un flacon compte-gouttes.

SOLUTION DE CHLORURE DE BARYUM à 10 % *m/V*.

MODE OPÉRATOIRE

Placer 1-5 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à environ 100 mg de soufre sulfaté dans un bécher de 250 mL et ajouter environ 5 g de carbonate de sodium et 50 mL d'eau. Faire bouillir le mélange pendant 20-30 min, puis filtrer (papier Whatman n° 42) la solution dans un bécher de 400 mL et bien laver le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu. Ajouter quelques gouttes de solution de rouge de méthyle à 0,1 % au filtrat, neutraliser la solution approximativement avec de l'acide chlorhydrique concentré et ajouter 2 mL en excès (Remarque 1). Faire bouillir la solution pendant 5-10 min pour éliminer le dioxyde de carbone, puis la diluer à environ 400 mL avec de l'eau. Chauffer à nouveau la solution au point d'ébullition, puis tout en la remuant, ajouter goutte à goutte 15 mL de solution de chlorure de baryum à 10 %. Laisser le précipité de sulfate de baryum résultant reposer pendant environ 2 h ou de préférence toute la nuit (Remarque 2), puis procéder à la filtration et à la calcination ainsi qu'au pesage du précipité (Remarque 3) comme décrit dans le processus A a) de la méthode gravimétrique au sulfate de baryum pour le soufre total (p. 377).

REMARQUES

1. La solution finale ne devrait contenir qu'un léger excès d'acide chlorhydrique (c'est-à-dire une concentration d'environ 0,05 M) car la solubilité du sulfate de baryum augmente lorsque la concentration d'acide augmente. En présence d'un excès de chlorure de baryum, la solubilité du précipité est très faible à cette concentration d'acide. Un léger excès d'acide chlorhydrique est nécessaire pour empêcher la coprécipitation de l'oxyde hydraté de baryum. Il favorise aussi la formation d'un précipité grossier facile à filtrer et empêche la précipitation des composés de baryum comme le carbonate et le phosphate qui sont insolubles dans les solutions neutres ou basiques (3).
2. On peut vérifier la fin de la précipitation avant l'étape de filtration en ajoutant quelques gouttes de solution de chlorure de baryum au liquide surnageant.
3. Le résultat obtenu pour le soufre sulfaté comprend le sulfate provenant des minéraux sulfatés solubles dans l'eau. Pour faire la différence entre le soufre sulfaté insoluble et soluble, doser le soufre sulfaté soluble dans l'eau que contient l'échantillon en portant à ébullition une quantité convenable de l'échantillon avec 50 mL d'eau. La différence entre les deux résultats est une mesure du soufre sulfaté insoluble. Le soufre sulfuré peut aussi être évalué par différence si la teneur totale en soufre de l'échantillon a été déterminée par la méthode gravimétrique au sulfate de baryum (p.376) ou par la méthode volumétrique à combustion directe (p.553) (2).

On a alors, % de S sulfuré = % de soufre total - % de soufre sulfaté total.

CALCUL

% de S sulfaté =

$$\frac{0{,}1374 \times \text{masse du précipité calciné (g)}}{\text{masse de l'échantillon (g)}} \times 100$$

RÉFÉRENCES

1. Ingles, J.C. "Manual of analytical methods for the uranium concentrating plant" (Part III); Mines Branch Monograph 866; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada, Method S-1; 1958.
2. Hunt, G.A., Guest, R.J., Ingles, J.C., Hitchen, A. et Barkley, D.J. "A manual of analytical methods used by the Canadian mining industry" (Part 2); Extraction Metallurgy Division Report EMI 74-14; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 157-171; 1974.
3. Kolthoff, I.M. et Sandell, E.B. "Textbook of quantitative inorganic analysis" (Revised ed); New York, MacMillan; 329-330; 1948.

DOSAGE DU TANTALE DANS LES MINERAIS DE TANTALE ET DE NIOBIUM ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION À L'HYDROXYDE D'AMMONIUM APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION SOUS FORME DE FLUORURE

PRINCIPE

La présente méthode, basée sur celle de Faye et Inman (1), prévoit la séparation du tantale de certains éléments de matrice par extraction à la méthylisobutylcétone de son complexe fluoruré. Le tantale est dosé par gravimétrie sous forme d'oxyde après précipitation sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium.

GÉNÉRALITÉS

La prise d'essai est décomposée par les acides fluorhydrique et nitrique, et le tantale est séparé du niobium et d'autres éléments de matrice par une extraction à la méthylisobutylcétone de son complexe fluoruré dans un milieu d'acide flurohydrique 0,75 M-acide nitrique 1 M, puis récupéré de l'extrait par agitation avec du peroxyde d'hydrogène dilué. Après une nouvelle extraction du tantale pour éliminer les éléments co-extraits, le peroxyde d'hydrogène et l'acide fluorhydrique co-extrait sont éliminés de la phase aqueuse obtenue par évaporation aux fumées d'anhydride sulfurique. Le tantale contenu dans la solution obtenue est précipité par l'hydroxyde d'ammonium et le précipité est séparé par filtration, calciné et pesé.

INTERFÉRENCES

L'extraction élimine l'interférence due au niobium et à d'autres éléments qui précipitent (fer, aluminium, titane, plomb, zirconium, hafnium, étain, uranium, magnésium, calcium et manganèse par exemple) sous forme d'oxydes hydratés dans un milieu d'hydroxyde d'ammonium (1-4).

Le cérium et le thorium, qui forment des fluorures insolubles, et le tungstène qui précipite en partie sous forme de composé insoluble au cours de la décomposition de la prise (3), sont séparés du tantale par centrifugation avant l'extraction du complexe du fluotantalate. On évite l'interférence due au molybdène et au tungstène résiduel, qui peuvent être extraits en même temps que le tantale, en précipitant l'oxyde de tantale hydraté en présence d'un excès d'hydroxyde d'ammonium.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons contenant 0,5 % environ ou plus de tantale.

APPAREILLAGE

ENTONNOIRS À DÉCANTATION de 250 et 500 mL en forme de poire, en polypropylène.

TUBES À CENTRIFUGER de 50 mL en plastiques

RÉACTIFS

SOLUTION ACIDE FLUORHYDRIQUE-ACIDE NITRIQUE à respectivement 0,75 M et 1 M. Mélanger 27 mL d'acide fluorhydrique concentré et 64 mL d'acide nitrique concentré dans un flacon de 1 L en plastique et diluer à 1 000 mL avec de l'eau.

PEROXYDE D'HYDROGÈNE dilué à 1,5 % *m/V*. Diluer 50 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % à 1 L avec de l'eau.

MÉTHYLISOBUTYLCÉTONE équilibrée. Verser environ 300 mL de solvant de qualité "Reagent A.C.S." et 100 mL de solution acide fluorhydrique 0,75 M-acide nitrique 1 M dans un entonnoir à décantation de 500 mL en polypropylène, boucher et agiter pendant 2 min. Laisser les phases se séparer pendant quelques minutes, puis soutirer et jeter la phase aqueuse inférieure. Conserver la méthylisobutylcétone obtenue dans un flacon en plastique (Remarques 1 et 2).

SOLUTION DE ROUGE DE MÉTHYLE (indicateur) à 0,1 % *m/V* dans l'alcool éthylique. Conserver dans un flacon compte-gouttes.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 1 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

MODE OPÉRATOIRE

Dans une capsule en platine de 100 mL (Remarque 4), placer 0,2-2 g d'échantillon broyé à moins de 200 mailles au moins (Remarque 3) et contenant jusqu'à 100 mg environ de tantale et ajouter 20 mL d'acide fluorhydrique concentré et 10 mL d'acide nitrique concentré. Tourner la capsule pour disperser la prise, placer un couvercle en Téflon sur la capsule et chauffer à feu doux jusqu'à décomposition complète des matières solubles dans les acides (Remarque 5). Enlever le couvercle et, avec soin, sans cuire, évaporer la solution presque à sec ou jusqu'à la cristallisation des sels de fluorures.

Ajouter au résidu, exactement 0,6 mL d'acide fluorhydrique concentré (Remarque 6) et 1,5 mL d'acide nitrique concentré, chauffer à feu doux (Remarque 7) pour dissoudre les fluorures cristallisés et ajouter exactement 23 mL d'eau. Agiter la suspension obtenue avec une tige en platine ou en plastique et verser le mélange dans un tube à centrifuger de 50 mL en plastique.

Centrifuger le mélange pendant 1-2 min, puis verser la solution surnageante dans un entonnoir à décantation sec de 250 mL en polypropylène. Laver la capsule en platine avec 8 mL de solution acide fluorhydrique 0,75 M-acide nitrique 1 M et verser la solution dans le tube à centrifuger contenant le résidu. Bien agiter la solution de lavage et le résidu, centrifuger pendant 1 min et verser la solution surnageante dans l'entonnoir à décantation contenant la solution de prise initiale. Laver deux nouvelles fois la capsule en platine avec des fractions de 8 mL de solution acide fluorhydrique-acide nitrique et ajouter les solutions de lavage à la solution initiale.

Ajouter 25 mL de méthylisobutylcétone équilibrée à la solution contenue dans l'entonnoir à décantation, boucher hermétiquement et agiter pendant 1 min. Laisser les phases se séparer pendant quelques minutes, puis soutirer la phase aqueuse dans un deuxième entonnoir de 250 mL et vider la phase de méthylisobutylcétone dans un troisième entonnoir. Ajouter 25 mL de cétone équilibrée dans la deuxième ampoule contenant la phase aqueuse, boucher et agiter pendant 1 min. Après la séparation des phases, soutirer la phase aqueuse dans le premier entonnoir et la phase organique dans le troisième entonnoir contenant l'extrait organique initial. Laver le deuxième entonnoir en agitant pendant 30 s chaque fois avec deux fractions de 5 mL de méthylisobutylcétone. Verser les solutions de lavage et 15 mL supplémentaires de cétone dans le premier entonnoir et extraire de nouveau la solution en agitant pendant 1 min. Soutirer et jeter la phase aqueuse. Vider la phase organique dans le troisième entonnoir, laver le premier entonnoir avec deux fractions de 5 mL de cétone tel qu'indiqué précédemment et ajouter les solutions de lavage aux extraits combinés.

Ajouter 25 mL de peroxyde d'hydrogène à 1,5 % aux extraits combinés boucher et agiter pendant 1 min. Laisser les phases se séparer, puis soutirer la couche aqueuse inférieure dans une grande capsule en platine (environ 175 mL). Répéter trois nouvelles fois avec des fractions de 25 mL de peroxyde d'hydrogène à 1,5 % (Remarque 8) et réunir les phases aqueuses à la première. Couvrir la solution obtenue avec un couvercle en Téflon, chauffer à feu doux jusqu'à décomposition complète du peroxyde d'hydrogène, puis enlever le couvercle et évaporer la solution presque à sec ou jusqu'à la cristallisation des sels.

Ajouter au résidu 0,6 mL d'acide fluorhydrique concentré et 1,5 mL d'acide nitrique concentré, réchauffer à feu doux pour dissoudre les fluorures cristallisés et ajouter 23 mL d'eau. Transvaser la solution dans un entonnoir à décantation de 250 mL en polypropylène et laver la capsule avec trois fractions de 8 mL de solution acide fluorhydrique 0,75 M-acide nitrique 1 M. Ajouter les solutions de lavage dans l'entonnoir, puis extraire de nouveau la solution à la méthylisobutylcétone équilibrée et enlever de nouveau le tantale des extraits combinés avec du peroxyde d'hydrogène à 1,5 % tel que décrit précédemment.

Ajouter 8 mL d'acide sulfurique à 50 % à la solution de peroxyde d'hydrogène contenant le tantale, placer un couvercle en Téflon sur cette solution et chauffer à feu doux jusqu'à décomposi-

tion du peroxyde d'hydrogène. Enlever le couvercle et évaporer de nouveau la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, laver les bords du creuset avec de l'eau et évaporer à nouveau la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique co-extrait (Remarques 9 and 10). Refroidir, ajouter 25 mL d'eau et quelques gouttes de solution de rouge de méthyle à 0,1 % et neutraliser approximativement la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Ajouter 5 mL en excès et chauffer la solution à feu doux pour coaguler le précipité d'oxyde de tantale hydraté obtenu. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541), transférer quantitativement le précipité sur le papier filtre et bien laver le papier et le précipité avec une solution chaude d'hydroxyde d'ammonium à 1 %.

Placer le papier et le précipité dans un creuset taré en platine de 30 mL, brûler le papier à basse température, calciner à environ 1 000°C, refroidir dans un dessiccateur et peser. Répéter la calcination et la pesée jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

REMARQUES

1. La méthylisobutylcétone extrait une quantité appréciable d'acide fluorhydrique et d'autres acides minéraux des milieux aqueux. Par conséquent, il est nécessaire d'équilibrer au préalable la cétone en l'agitant avec une solution d'acide fluorhydrique-acide nitrique ayant la même concentration que la solution d'extraction du tantale pour minimiser l'extraction de ces acides de la solution de prise au cours de l'extraction du tantale (1,3).
2. On peut clairement distinguer l'interface entre la cétone et la phase aqueuse en présence d'une lumière diffuse brillante.
3. Il est possible que les minéraux tantalifères ne soient pas complètement décomposés par le procédé indiqué si la dimension des grains d'échantillon est plus grande (5).
4. Pour la décomposition de la prise, on peut utiliser des béchers en Téflon au lieu de capsules en platine, mais ces béchers ne sont pas recommandés pour la précipitation du tantale sous forme d'oxyde hydraté, car il est alors difficile de distinguer visuellement si le précipité blanc a été versé quantitativement du bécher blanc à texture grossière sur le papier filtre.
5. Un traitement répété de la prise à l'acide fluorhydrique peut être nécessaire pour la décomposition complète de certains minéraux de tantale (tantalite par exemple) (6).
6. Puisque l'acide fluorhydrique se volatilise des solutions aqueuses après un séjour prolongé à la température ambiante, on ne devrait l'ajouter au résidu que si l'extraction du tantale est effectuée sans trop de retard.
7. La capsule en platine ne devrait pas être chauffée à plus de 70°C environ, car il se produit alors une perte appréciable d'acide fluorhydrique par volatilisation.
8. On peut utiliser de nouveau la méthylisobutylcétone restant dans l'entonnoir à décantation après l'avoir lavée à l'eau et équilibrée au préalable avec la solution acide flurohydrique 0,75 M-acide nitrique 1 M.
9. Une hydrolyse partielle du tantale peut se produire au cours de l'évaporation de la solution aux fumées d'anhydride sulfurique, mais elle n'influe toutefois pas sur le dosage du tantale.
10. Si la solution de prise a été par inadvertance évaporer à sec, ajouter 1-2 mL d'acide fluorhydrique concentré et 8 mL d'acide sulfurique à 50 %, et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du creuset avec une petite quantité d'eau, et évaporer de nouveau aux fumées pour assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique, puis procéder tel que décrit.

CALCULS

$$\% \ Ta_2O_5 = \frac{\text{masse (g) du précipité calciné}}{\text{masse (g) de l'échantillon}} \times 100$$

$$\% \ Ta = 0{,}8190 \times \% \ Ta_2O_5$$

RÉFÉRENCES

1. Faye, G.H. et Inman, W.R. "Isolation and separation of niobium and tantalum pentoxides from mineral concentrates by liquid-liquid extraction"; Trans Can Inst Min Metall 60:343-347; 1957.

2. Stevenson, P.C. et Hicks, H.G. "Separation of tantalum and niobium by solvent extraction"; Anal Chem 25:1517-1519; 1953.

3. Milner, G.W.C., Barnett, G.A. et Smales, A.A. "The determination of niobium or tantalum in uranium and zirconium-base alloys"; Analyst 80:380-390; 1955.

4. Waterbury, G.R. et Bricker, C.E. "Separation and determination of tantalum; Anal Chem 29: 1474-1479; 1957.

5. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 6:222-223; 1964.

DOSAGE DU ZIRCONIUM DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION AVEC L'ACIDE MANDÉLIQUE APRÈS SÉPARATION PAR PRÉCIPITATION SOUS FORME D'OXYDE HYDRATÉ

PRINCIPE

La présente méthode (1), basée sur celle de Kumins (2), prévoit la séparation du zirconium d'avec les éléments de la matrice par précipitation sous forme de tétramandélate et d'oxyde hydraté. Le zirconium est dosé par gravimétrie sous forme d'oxyde après calcination du précipité de tétramandélate.

GÉNÉRALITÉS

La prise d'essai est décomposée par fusion avec le peroxyde de sodium et le produit fondu est traité par digestion dans l'eau. L'oxyde de zirconium hydraté est séparé par filtration d'avec les sulfates, les phosphates et un peu de silice, de niobium et de tantale, et le précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique. Le zirconium résiduel retenu dans le papier filtre est récupéré sous forme d'oxyde hydraté, et le zirconium est précipité à l'acide mandélique. Le zirconium est précipité de nouveau pour éliminer le fer et la silice occlus, et le précipité est calciné et pesé.

Les grandes quantités de silice, de phosphate, de niobium ou de tantale présentes dans la prise sont séparées du zirconium par fusion répétée du précipité calciné initial de tétramandélate avec du carbonate de potassium, puis digestion du produit fondu dans l'eau et séparation de l'oxyde de zirconium hydraté par filtration. Le zirconium est en dernier lieu précipité de nouveau à l'acide mandélique.

INTERFÉRENCES

Les sulfates interfèrent dans le dosage du zirconium: ils donnent un complexe avec le zirconium et empêchent sa précipitation sous forme de tétramandélate. Avec les phosphates, il se forme du phosphate de zirconium insoluble. La silice, le niobium et le tantale interfèrent en raison de la coprécipitation de leurs oxydes hydratés avec le précipité de tétramandélate de zirconium (1,3). Le zirconium est séparé de quantités modérées de sulfate et de phosphate, d'un peu de silice, de niobium et de tantale et du molybdène, du tungstène, du chrome, de l'étain, de l'arsenic, du plomb, de l'uranium, du vanadium, de l'aluminium et du zinc par le peroxyde de sodium.

L'erreur positive due à de petites quantités de fer et de silice, qui contaminent le précipité initial de tétramandélate de zirconium, après fusion avec le pyrosulfate de potassium du résidu de dioxyde de zirconium initial. On peut éviter l'erreur positive due à la silice, au phosphate, au niobium ou au tantale occlus par élimination de ces éléments du résidu de dioxyde de zirconium initial avant la nouvelle précipitation du tétramandélate de zirconium par fusion répétée du résidu avec le carbonate de potassium, digestion du produit fondu dans l'eau et filtration de l'oxyde de zirconium hydraté obtenu (1).

L'hafnium interfère dans cette méthode, car il forme aussi un précipité avec l'acide mandélique, dans les conditions employées pour la précipitation du zirconium (1,2).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons contenant environ 0,1 % ou plus de zirconium.

RÉACTIFS

SOLUTION D'ACIDE MANDÉLIQUE à 16 % *m/V*.

SOLUTION D'ACIDE MANDÉLIQUE à 5 % *m/V*. Dissoudre 50 g du réactif dans de l'eau, ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION DE CHLORURE D'AMMONIUM ET D'HYDROXYDE D'AMMONIUM à 2 % *m/V* et à 1 % *V/V* respectivement.

SOLUTION DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE à 6 % *m/V*. Diluer 20 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE CARBONATE DE POTASSIUM à 2 % *m/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 % et 20 % *V/V*.

MODES OPÉRATOIRES

En l'absence de grandes quantités de silice, de phosphate, de niobium et de tantale

Dans un creuset en fer de 60 mL, placer 0,2-2 g d'échantillon en poudre contenant jusqu'à 100 mg environ de zirconium, ajouter un excès de masse de peroxyde de sodium environ cinq fois plus grand et bien mélanger. Couvrir le creuset, faire fondre le mélange au-dessus d'une flamme basse et maintenir en fusion pendant quelques minutes pour assurer la décomposition complète de la prise. Laisser refroidir le produit fondu, puis placer le creuset et le couvercle dans un bécher de 600 mL (couvert) contenant environ 200 mL d'eau. À la fin de la réaction, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés à l'eau et traiter la solution par digestion sur une plaque chauffante pendant 30 min pour assurer la précipitation complète des oxydes hydratés de zirconium et de fer. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40 et 52) sous vide avec un entonnoir de Buchner (Remarque 1) et transférer quantitativement le précipité sur le papier filtre et bien laver le papier et le précipité avec une solution de chlorure d'ammonium à 2 % et d'hydroxyde d'ammonium à 1 % (Remarque 2). Jeter le filtrat. Mettre un bécher de 400 mL sous l'entonnoir et dissoudre le précipité avec cinq fractions de 10 mL d'acide chlorhydrique à 50 %. Laver le papier avec 10-15 mL d'une solution froide de peroxyde d'hydrogène à 6 %.

Placer le papier filtre (Remarque 3) dans un creuset en platine de 30 mL, brûler le papier à basse température et calciner à environ 600°C. Refroidir le résidu et le faire fondre avec une petite quantité de carbonate de sodium. Refroidir, mettre le creuset dans un bécher de 250 mL contenant environ 50 mL d'eau. Chauffer à feu doux jusqu'à désagrégation complète du produit fondu, puis retirer le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau chaude. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40), transférer complètement le précipité sur le papier filtre et bien laver le papier et le précipité à l'eau chaude. Jeter le filtrat.

Calciner de nouveau le papier et le précipité tel que décrit précédemment et faire fondre le résidu avec une petite quantité de pyrosulfate de potassium (Remarque 4). Refroidir, ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique à 50 % au produit fondu, chauffer à feu doux jusqu'à dissolution complète, filtrer s'il y a lieu et ajouter le filtrat à la solution initiale contenue dans le bécher de 400 mL.

Diluer la solution obtenue à 150 mL avec de l'eau et ajouter 50 mL de solution d'acide mandélique à 16 %. Chauffer lentement la solution jusqu'à 85°C environ et traiter par digestion le précipité de tétramandélate de zirconium obtenu pendant 1-2 heures en gardant la température à 85°C. Laisser reposer la solution à la température ambiante pendant quelques heures, ou jusqu'au lendemain si la quantité de précipité est faible, puis filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 42) (Remarque 5) et laver 8 à 10 fois le papier et le précipité avec la solution chaude d'acide mandélique à 5 %.

Mettre le papier et le précipité dans un creuset en platine, brûler le papier à basse température et calciner à environ 750°C. Faire fondre le résidu de dioxyde de zirconium obtenu (Remarque 6) avec 1-2 g de pyrosulfate de potassium (Remarque 3) et placer le creuset dans un bécher de 250 mL. Ajouter 75 mL d'acide chlorhydrique à 20 % et chauffer à feu doux pour dissoudre le produit fondu. Retirer le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'acide chlorhydrique à 20 % et, en présence de silice, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans le bécher où a été effectuée la précipitation. Bien laver le bécher, le papier et le résidu avec l'acide chlorhydrique à 20 % et jeter le papier et le résidu. Diluer la solution obtenue à 150 mL avec l'acide chlorhydrique à 20 % et précipiter de nouveau le mandélate de zirconium. Filtrer la solution, transférer complètement le précipité sur le papier filtre et laver le papier et le précipité tel que décrit précédemment.

Mettre le papier et le précipité dans un creuset taré en platine. Brûler le papier à basse température et calciner pendant 1 h à 900-1 000°C, refroidir dans un dessiccateur et peser. Répéter la calcination et la pesée jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

En présence de grandes quantités de silice, de phosphate, de niobium et/ou de tantale

Après la précipitation initiale et la calcination du précipité de tétramandélate de zirconium tel que décrit précédemment, faire fondre le résidu de dioxyde de zirconium obtenu avec 1-2 g de carbonate de potassium. Refroidir et placer le creuset dans un bécher de 250 mL et ajouter environ 50 mL d'eau. Chauffer à feu doux jusqu'à désagrégation complète du produit fondu, puis enlever le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau. Ajouter une petite quantité de pâte à papier à la solution obtenue, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) (Remarque 5) et bien rincer le bécher, le papier et le précipité avec la solution de carbonate de potassium à 2 % et de l'eau chaude. Jeter le filtrat.

Placer le papier et le précipité dans un creuset en platine, brûler le papier à basse température et calciner à 750°C. Répéter la fusion et la filtration une fois avec les prises à forte teneur en silice, en phosphate ou en niobium et deux fois pour celles qui ont une concentration élevée de tantale, en utilisant le même bécher, pour la désagrégation des produits fondus avec le carbonate de potassium. Dissoudre le précipité obtenu avec 30 mL d'acide chlorhydrique à 50 %, bien laver le papier à l'eau chaude et recueillir la solution dans le bécher qui contenait initialement le précipité de tétramandélate de zirconium. Laver le bécher employé pour la désagrégation des produits fondus au carbonate de potassium, avec environ 20 mL d'acide chlorhydrique à 50 %, puis avec de l'eau chaude. Ajouter les solutions de lavage à la solution principale contenant le zirconium. Calciner le papier filtre à 600°C dans un creuset en platine et faire fondre tout le résidu avec une petite quantité de pyrosulfate de potassium. Refroidir, dissoudre le produit fondu dans 10 mL d'acide chlorhydrique à 50 %, et, s'il y a lieu (Remarque 7), filtrer la solution. Ajouter le filtrat à la solution principale, puis procéder à une nouvelle précipitation du tétramandélate de zirconium et au traitement du précipité tel que décrit précédemment.

REMARQUES

1. Si le filtrat est trouble, filtrer de nouveau la solution.
2. Les oxydes hydratés coprécipités (cuivre, nickel, calcium, et magnésium, par exemple) sont éliminés par lavage du précipité avec la solution ammoniacale de chlorure d'ammonium.
3. Le phosphate de zirconium étant insoluble en milieu acide et en raison de l'hydrolyse possible du zirconium au cours de la dissolution du précipité d'oxyde hydraté, un peu de zirconium est généralement retenu sur le papier filtre. Il faut le récupérer et l'ajouter à la solution principale.
4. Bien que de grandes quantités de sulfate empêchent la précipitation du tétramandélate de zirconium (2,4), pour la fusion du résidu, on peut employer 1-2 g de pyrosulfate de potassium, à condition de traiter ensuite le précipité par digestion pendant 1-2 h.
5. À ce stade, il n'est pas nécessaire de transférer complètement le précipité sur le papier filtre, mais la quantité qui reste dans le bécher devrait être la plus petite possible.
6. Au lieu de calciner le précipité de tétramandélate de zirconium et de faire fondre le résidu d'oxyde impur obtenu, Hill et Mines (4) précipitent de nouveau le zirconium après la dissolution du précipité initial dans l'hydroxyde d'ammonium à 20 %, puis filtrent la solution ammoniacale pour éliminer la silice et les composés qui sont initialement coprécipités par l'hydrolyse. Cette méthode est plus rapide et peut être meilleure que la méthode indiquée, particulièrement si la prise contient du niobium ou du tantale.
7. Si à ce stade, un résidu siliceux persiste, calciner le papier filtre dans un creuset en platine, refroidir et ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 50 % et 2 mL d'acide fluorhy-

drique concentré. Évaporer la solution jusqu'à l'élimination de la plus grande partie de l'acide sulfurique et ajouter environ 3 mL d'acide chlorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pour dissoudre les sels, filtrer la solution, ajouter le filtrat à la solution principale, puis procéder tel que décrit.

CALCUL

$$\% ZrO_2 = \frac{\text{Masse du précipité calciné (g)}}{\text{Masse de la prise d'essai (g)}} \times 100$$

AUTRES APPLICATIONS

Avec des modifications des modes opératoires de décomposition et de séparation, cette méthode peut être employée pour le dosage du zirconium dans les minéraux, dans le zirconium métallique et ses alliages, dans les aciers et les alliages ferreux, les alliages de magnésium et d'autres alliages non-ferreux (5).

RÉFÉRENCES

1. Ingles, J.C. "Manual of analytical methods for the uranium concentrating plant" (Part III); Mines Branch Monograph 866; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; Method Zr-1: 1958.

2. Kumins, C.A. "Zirconium determination in presence of interfering elements"; Anal Chem 19:376-377; 1947.

3. Koltholl, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 5:95-97; 1961.

4. Hill, J.H. et Miles, M.J. "Gravimetric determination of zirconium in titanium": Anal Chem 31:252-254; 1959.

5. Référence 3 ci-dessus; p. 120-125.

PARTIE VI

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES

DOSAGE DE L'ALUMINIUM DANS LES MINERAIS DE FER, DE TITANE, DE CHROME, D'URANIUM, D'ÉTAIN ET DE MANGANÈSE ET DANS LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS SOLUBLES DANS LES ACIDES PAR TITRAGE AU DCTA

PRINCIPE

Cette méthode implique la séparation de certains éléments de la matrice avec l'aluminium par précipitation sous forme d'oxydes hydratés et par extraction sous forme de diéthyldithiocarbamates. L'aluminium est ensuite dosé à partir du volume de solution étalon d'acide 1,2-diaminocyclohexane tétracétique (DCTA) nécessaire pour réagir avec lui, après titrage d'un excès mesuré de la solution par une solution étalon de zinc à pH 5,0-5,5 en présence d'hexamine comme tampon et de xylénol orange comme indicateur interne (1,2).
Les réactions correspondantes de ces processus sont:

$$Al^{+3} + H_2(C_{14}H_{20}N_2O_8)^{-2} \rightarrow Al(C_{14}H_{20}N_2O_8)^{-1} + 2H^+$$

$$Zn^{+2} + H_2(C_{14}H_{20}N_2O_8)^{-2} \rightarrow Zn(C_{14}H_{20}N_2O_8)^{-2} + 2H^+$$

GÉNÉRALITÉS

Les minerais de titane et de fer sont décomposés par fusion avec un mélange de peroxyde de sodium et d'hydroxyde de sodium. Le produit de fusion est digéré dans l'eau et les oxydes hydratés de fer, de titane, de zirconium et d'autres éléments sont éliminés par filtration. Les oxydes hydratés sont reprécipités deux fois à partir d'un milieu de peroxyde de sodium pour récupérer l'aluminium occlus. Les éléments qui interfèrent dans les filtrats combinés sont ensuite séparés de l'aluminium par extraction au chloroforme de leurs complexes de diéthyldithiocarbamate. L'aluminium de la solution résultante est ensuite complexé avec le DCTA et l'excès est dosé par titrage avec une solution de zinc.

Les minerais de chrome sont décomposés comme décrit ci-dessus. Après la reprécipitation des oxydes hydratés à partir d'un milieu d'hydroxyde de sodium, l'aluminium est séparé du chrome et du vanadium en le précipitant sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium. Les éléments interférants sont ensuite séparés de l'aluminium par extraction de leurs complexes de diéthyldithiocarbamate et l'aluminium est dosé comme décrit ci-dessus.

Les minerais d'uranium sont décomposés par fusion avec le peroxyde de sodium. L'aluminium est ensuite dosé comme décrit ci-dessus, après l'avoir séparé de l'uranium en le précipitant sous forme d'oxyde hydraté à partir d'un milieu approximativement neutre d'hydroxyde d'ammonium-carbonate d'ammonium.

Les minerais d'étain sont décomposés comme décrit dans le cas des minerais de titane et de fer. La silice est ensuite éliminée en la volatilisant sous forme de tétrafluorure de silicium et l'étain, l'arsenic et l'antimoine sont éliminés en les volatilisant sous forme de bromures à partir d'un milieu d'acide perchlorique. Les éléments qui interfèrent sont séparés de l'aluminium par extraction de leurs complexes de diéthyldithiocarbamate et l'aluminium est dosé comme décrit ci-dessus.

Les minerais de manganèse sont décomposés par fusion avec un mélange de carbonate de sodium et de tétraborate de sodium et le produit de fusion est dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. L'aluminium est séparé du manganèse en le précipitant sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium et il est dosé comme décrit dans le cas des minerais de chrome.

Les roches et minéraux silicatés solubles dans l'acide sont décomposés par les acides fluorhydrique, chlorhydrique et perchlorique et la solution est évaporée aux fumées d'acide perchlorique. La matière insoluble dans les acides, s'il y a en a, est séparée par filtration, calcinée et fondue avec du carbonate de sodium. Le produit de fusion est dissous dans le filtrat initial et l'aluminium est séparé du calcium et du magnésium en le précipitant sous forme d'oxyde hydraté et dosé comme décrit dans le cas des minerais de chrome.

INTERFÉRENCES

Le calcium, le magnésium, le bismuth, le cérium (IV), le cadmium, le cobalt (II), le cuivre (II), le fer (III), le mercure (II), le lanthane, le manganèse (II), le molybdène (VI), le nickel, le plomb, l'étain (IV), le thorium, le titane (IV), le zirconium, le vanadium (V) et le zinc interfèrent dans le dosage de l'aluminium par le DCTA car ils forment aussi des complexes de DCTA dans les conditions appliquées pour le dosage de l'aluminium. S'il y a plus de 20 mg de calcium ou de magnésium, ils interfèrent en l'absence d'acétate de sodium pendant l'étape de titrage. Cependant, en présence de l'acétate de sodium jusqu'à 100 mg de l'un ou l'autre des éléments, il n'y a pas interférence. Des quantités de molybdène (VI) et d'étain (IV) allant jusqu'à 10 mg de chacun d'eux n'interfèrent pas, mais environ 100 mg de molybdène ou plus et 20 mg d'étain entraînent des résultats faibles pour l'aluminium. L'étain interfère probablement car il forme l'oxyde hydraté qui rend le point de virage du xylénol orange difficile à détecter. Dans la méthode relative aux minerais d'étain, l'interférence due à l'étain peut être évitée en le volatilisant sous forme de bromure à partir d'un milieu d'acide bromhydrique-acide perchlorique.

L'interférence due à un grand nombre des éléments ci-dessus (fer (III), titane, zirconium, calcium, magnésium, manganèse (II), cobalt (II), nickel, cuivre (II), cadmium, cérium (IV), lanthane et thorium) est éliminée dans une grande mesure en les séparant de l'aluminium par précipitation sous forme d'oxydes hydratés à partir d'un milieu de peroxyde de sodium ou d'hydroxyde de sodium (3). La séparation de l'aluminium en le précipitant sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium à partir d'un milieu approximativement neutre de chlorure d'ammonium élimine aussi en grande partie l'interférence due au calcium, au magnésium et au manganèse (4). L'aluminium est aussi séparé du chrome (VI) par ce processus et de l'uranium (VI) si la précipitation est effectuée en présence de carbonate d'ammonium (2).

L'interférence due au vanadium, aux petites quantités d'éléments qui peuvent rester dans le filtrat après la séparation des oxydes hydratés de fer et d'autres par précipitation par le peroxyde de sodium ou l'hydroxyde de sodium (c'est-à-dire le titane le fer (III), le zinc, le manganèse (II), le cuivre (II), le cadmium, le plomb et le nickel), et due aux éléments qui sont co-précipités (c'est-à-dire le fer (III), le titane et le bismuth) ou occlus (c'est-à-dire le vanadium (V), le cuivre (II), le zinc, le cadmium, le cobalt, le manganèse (II), le plomb et le nickel) pendant la séparation de l'aluminium sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium est éliminé en les séparant de l'aluminium par extraction au chloroforme de leurs complexes de diéthyldithiocarbamate (1,2,5).

Des quantités d'arsenic (III), d'arsenic (V), de baryum et de strontium pouvant aller dans chaque cas jusqu'à 100 mg n'interfèrent pas dans le titrage de l'aluminium. Un quantité importante de chrome (III), (par exemple 50 mg) interfère dans la détection du point de virage en raison de la teinte vert foncé de la solution. Jusqu'à 200 mg environ de chrome (VI) n'interfère pas. Le phospnate entraîne un résultat faible pour le dosage de l'aluminium car il se forme du phosphate d'aluminium pendant l'étape de titrage. De grandes quantités de sels de sulfate, de perchlorate et de nitrate interfèrent. Le tartrate et le fluorure interfèrent car ils complexent l'aluminium (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant environ 0,5 % ou plus d'aluminium.

APPAREILLAGE

AGITATEUR MAGNÉTIQUE AVEC BARREAU D'AGITATION RECOUVERT DE TÉFLON.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE DCTA 0,02 M. Dissoudre 6,9268 g de 1,2-cyclohexylènedinitrilo tétracétate (acide 1,2-diaminocyclohexane-tétracétique) dans 35 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 5 % et diluer la solution à 1 L avec de l'eau. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

SOLUTION ÉTALON D'ALUMINIUM à 1 mg/mL. Dissoudre 0,2500 g d'aluminium métallique de grande pureté en le chauffant à feu doux avec 25 mL d'acide chlornydrique concentré, puis refroidir la solution et la diluer à 250 mL avec de l'eau.

SOLUTION ÉTALON DE ZINC 0,02 M. Dissoudre 1,3074 g de zinc métallique pur dans 100 mL d'acide chlornydrique à 50 % et évaporer avec précaution (pour éviter toute éclaboussure) la solution à sec. Ajouter 100 mL d'eau, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels, puis refroidir la solution à la température ambiante et la diluer à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION D'INDICATEUR ORANGE DE XYLÉNOL à 0,1 % *m/v*. Dissoudre 0,25 g du réactif dans 100 mL d'eau. Faire passer la solution à travers une colonne de résine d'échange d'ions Dowex 50 W sous forme H^+ et laver la colonne avec 100 mL d'eau. Diluer la solution résultante à 250 mL avec de l'eau (Remarque 1) et la conserver dans un flacon compte-gouttes.

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE à 2 % *m/v*. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

SOLUTION DE DIÉTHYLDITHIOCARBAMATE DE SODIUM à 10 % *m/v*. Préparer la solution fraîche selon les besoins et la filtrer avant usage.

SOLUTION D'ACÉTATE DE SODIUM à 25 % *m/v*.

SOLUTION D'INDICATEUR ROUGE DE MÉTHYLE à 0,1 % dans de l'alcool éthylique. Conserver la solution dans un flacon compte-gouttes.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 20 % *v/v*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM (exempt de carbonate) à 20 % *v/v*.

SOLUTION D'HYDROXYDE D'AMMONIUM-CARBONATE D'AMMONIUM à respectivement 10 % *v/v* et 10 % *m/v*.

SOLUTIONS D'HYDROXYDE DE SODIUM à 10 % et 5 % *m/v*.

SOLUTION DE PEROXYDE DE SODIUM à 5 % *m/v*.

SOLUTION DE CHLORURE D'AMMONIUM à 2 % *m/v*. Dissoudre 20 g du réactif dans 1 L d'eau. Ajouter quelques gouttes de solution d'indicateur rouge de métnyle à 0,1 %, puis soit 5 % d'acide chlornydrique, soit 5 % d'nydroxyde d'ammonium selon les besoins jusqu'à ce que la solution prenne une teinte jaune marquée.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 %, 10 %, 5 % et 2 % *v/v*.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *v/v*.

CHLOROFORME. Qualité Reagent A.C.S.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE DCTA

Transvaser une partie aliquote de 25 mL de la solution étalon d'aluminium dans un bécher de 250 mL, ajouter 5 mL d'acide acétique concentré et 15 mL de solution d'acétate de sodium à 25 % et diluer la solution à environ 100 mL avec de l'eau. À l'aide d'un pH-mètre, de l'agitateur magnétique et du barreau d'agitation, ajuster le pH de la solution à 2,25 ± 0,25 avec de l'hydroxyde de sodium à 10 % et de l'acide chlorhydrique à 10 % si nécessaire. Ensuite, à l'aide d'une pipette ou d'une burette, ajouter 50 mL de solution étalon de DCTA, bien mélanger la solution, puis ajuster le pH à 5,25 ± 0,25 avec la solution d'nydroxyde de sodium à 5 %. Ajouter 1-2 g d'hexamine (nexaméthylènetétramine) et 10 mL de solution d'acide ascorbique à 2 %, agiter la solution jusqu'à ce que les sels soient dissous puis ajouter, goutte à goutte, suffisamment de solution d'indicateur orange de xylénol à 0,1 % jusqu'à ce que la solution prenne une teinte jaune marquée. Faire le titrage de l'excès de DCTA de la solution résultante avec une solution étalon de zinc 0,02 M jusqu'au point de virage rose (Remarque 2). Calculer la molarité et l'équivalent d'aluminium (mg/mL) de la solution de DCTA (1 mL de solution de DCTA 0,02 M ≙ 0,5396 mg d'aluminium.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE ZINC

Transvaser une partie aliquote de 25-40 mL de la solution étalon de DCTA dans un bécher de 250 mL et diluer la solution à environ 100 mL avec de l'eau. Ajuster le pH de la solu-

tion à 5,25 ± 0,25 avec la solution d'hydroxyde de sodium à 5 %, puis procéder à l'addition d'hexamine et de solution d'acide ascorbique ainsi qu'au dosage de la solution de DCTA comme décrit ci-dessus. Calculer l'équivalent de DCTA (mL/mL) de la solution de zinc (1 mL de solution de zinc 0,02 M ≡ 1 mL de solution de DCTA 0,02 M).

MODES OPÉRATOIRES

Dans cette méthode, on utilise un blanc de réactif parallèlement aux échantillons si la teneur prévue en aluminium est 5 % environ ou moins.

A - Minerais de titane et de fer

Selon la teneur prévue en aluminium, placer 0,5-1 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en zirconium de 30 mL (Remarque 3), ajouter 5 g de peroxyde de sodium et bien mélanger. Ajouter 5 ou 6 pastilles d'hydroxyde de sodium puis couvrir le creuset et faire fondre avec soin le mélange au-dessus d'une flamme libre jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement décomposé. Laisser le mélange refroidir pendant environ 5 min, puis placer le creuset et le couvercle dans un bécher en Téflon de 400 mL couvert contenant environ 100 mL d'eau. Lorsque la réaction qui se produit prend fin, enlever le creuset et le couvercle après les avoir lavés avec une petite quantité d'acide chlorhydrique à 2 %.

Bouillir la solution résultante pendant 5-10 min, pour décomposer le peroxyde en excès, laisser le précipité reposer, puis filtrer (papier Whatman n° 50 ou 52) (Remarque 4) la solution dans un bécher en Téflon de 600 mL. À l'aide d'un jet de solution chaude d'hydroxyde de sodium à 5 %, transvaser la masse du précipité sur le papier et laver le papier et le précipité 4 ou 5 fois avec la solution alcaline chaude. À l'aide d'un jet d'eau, transvaser la masse du précipité dans le bécher initial et ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour le dissoudre et assurer un léger excès. Diluer la solution à environ 100 mL avec de l'eau et la chauffer jusqu'au point d'ébullition. Verser la solution, avec précaution et lentement de façon à éviter toute éclaboussure, et en agitant vigoureusement, dans un bécher en Téflon de 400 mL contenant 100 mL de solution bouillante de peroxyde de sodium à 5 % pour reprécipiter le fer, le titane et le zirconium. Laver le bécher trois fois avec de petites portions d'eau et ajouter les solutions de lavage à la solution résultante. Bouillir la solution pendant quelques minutes pour coaguler le précipité, la laisser reposer, puis la filtrer sur le filtre initial dans le bécher contenant le filtrat initial. Laver le précipité plusieurs fois avec la solution d'hydroxyde de sodium à 5 %, puis transvaser la masse du précipité une nouvelle fois dans le bécher dans lequel la précipitation a eu lieu, et dissoudre le précipité dans de l'acide chlorhydrique concentré. Reprécipiter le fer, le titane et le zirconium comme décrit ci-dessus et combiner une nouvelle fois le filtrat et le filtrat initial. Bien laver le bécher, le papier et le précipité avec la solution d'hydroxyde de sodium à 5 % chaude puis jeter le papier et le précipité. Ajouter quelques gouttes de solution d'indicateur rouge de méthyle à 0,1 % aux filtrats combinés et neutraliser la solution avec de l'acide chlorhydrique concentré. Ajouter quelques gouttes en excès, puis évaporer la solution à environ 175 mL et la refroidir à la température ambiante.

Si l'échantillon contient 20 mg environ ou moins d'aluminium, ajouter 5 mL d'acide acétique concentré et 15 mL de solution d'acétate de sodium à 25 % aux solutions de blanc et d'échantillon, puis à l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH de chaque solution à 1,9 ± 0,1 avec la solution d'hydroxyde de sodium à 10 % et l'acide chlorhydrique à 10 % si nécessaire. Transvaser les solutions dans des entonnoirs à décantation de 500 mL et ajouter 10 mL de solution de diéthyldithiocarbamate de sodium à 10 % fraîchement préparée. Boucher chaque entonnoir et l'agiter pendant 1 min, puis ajouter 30 mL de chloroforme et agiter l'ampoule pendant 2 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer et jeter la couche de chloroforme. Continuer d'extraire la solution de la même façon en utilisant des portions de 5-10 mL de solution de diéthyldithiocarbamate de sodium et 20 mL de

chloroforme à chaque fois (Remarque 5) jusqu'à ce que la couche de chloroforme devienne incolore. Transvaser les phases aqueuses résultantes dans des béchers en pyrex de 600 mL, puis à l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH des solutions à 2,25 ± 0,25 avec de l'acide chlorhydrique à 10 % et la solution d'hydroxyde de sodium à 10 % si nécessaire. Ajouter suffisamment de solution étalon de DCTA 0,02 M à la solution échantillon pour assurer un excès de 3-5 mL (Remarque 6). Ajouter 0,5 mL à la solution de blanc. Bien mélanger les solutions et procéder à l'ajustement du pH à 5,25 ± 0,25 et au titrage de la solution de DCTA en excès avec la solution étalon de zinc 0,02 M comme décrit ci-dessus. Corriger le résultat obtenu pour la solution échantillon en soustrayant celui que l'on obtient pour la solution de blanc de réactif.

Si l'échantillon contient plus de 20 mg d'aluminium, placer l'échantillon et les solutions de blanc dans des flacons volumétriques de dimensions appropriées (200-500 mL) et les diluer au volume avec de l'eau. Transvaser une partie aliquote identique convenable (jusqu'à 200 mL) de chaque solution dans des béchers en pyrex de 400 mL, ajouter 5 mL d'acide acétique concentré et 15 mL de solution d'acétate de sodium à 25 %, puis procéder au réglage du pH, à l'extraction de diéthyldithiocarbamate de sodium-chloroforme ainsi qu'au dosage de l'aluminium comme décrit ci-dessus.

B - Minerais de chrome

Placer 0,1-0,5 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en zirconium de 30 mL, ajouter un excès de masse 10 fois plus grand de peroxyde de sodium et bien mélanger. Ajouter 5 ou 6 pastilles d'hydroxyde de sodium, couvrir le creuset, puis fondre l'échantillon, dissoudre le produit de fusion et filtrer, laver, et dissoudre le précipité d'oxydes hydratés comme décrit dans la méthode A. Reprécipiter les oxydes hydratés deux fois de plus comme décrit dans la méthode A en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium à 5 %. Combiner les filtrats et jeter le papier et le précipité.

Ajouter quelques gouttes de solution d'indicateur rouge de méthyle à 0,1 % aux filtrats combinés, neutraliser la solution avec de l'acide chlorhydrique concentré et ajouter 10 mL en excès. Neutraliser la solution résultante approximativement avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré, ajouter quelques gouttes en excès puis chauffer la solution jusqu'au point d'ébullition. Ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à 50 %, jusqu'à ce que la couleur de la solution devienne rose pâle, puis ajouter goutte à goutte de l'hydroxyde d'ammonium à 20 % jusqu'à ce que la couleur change pour devenir jaune serin (Remarque 7). Bouillir la solution pendant environ 30 sec pour coaguler le précipité d'oxyde hydraté d'aluminium, laisser reposer pendant environ 1 min, puis filtrer (papier Whatman n° 40) la solution et laver le bécher deux fois, et le papier et le précipité deux ou trois fois, avec la solution de chlorure d'ammonium à 2 % (Remarque 8). Jeter le filtrat.

Placer le papier contenant le précipité (Remarque 9) dans le bécher dans lequel la précipitation a été effectuée, placer le bécher sous l'entonnoir et laver celui-ci avec de l'acide chlorhydrique à 5 % chaud. Ajouter 20 mL d'acide nitrique concentré et 10 mL d'acide perchlorique concentré dans le bécher, puis le couvrir et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir la solution, enlever le couvercle et évaporer la solution à environ 5 mL. Si nécessaire, répéter le traitement à l'acide nitrique-acide perchlorique et l'évaporation de la solution aux fumées d'acide perchlorique jusqu'à ce que la teinte jaune due à la présence de la matière carbonée disparaisse. Ajouter environ 100 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels (Remarque 10). Refroidir la solution à la température ambiante et, si nécessaire la diluer à un volume approprié avec de l'eau et prendre une partie aliquote convenable de la solution résultante comme décrit ci-dessus, puis procéder à l'extraction de diéthyldithiocarbamate de sodium-chloroforme et au dosage de l'aluminium comme décrit ci-dessus.

C - Minerais d'uranium

Placer 0,1-0,5 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en zirconium de 30 mL (Remarque 3), ajouter une masse en excès dix fois supé-

rieure de peroxyde de sodium, bien mélanger, puis fondre l'échantillon, dissoudre le produit de fusion et le filtrer, laver et dissoudre le précipité d'oxydes hydratés comme décrit dans la méthode A. Reprécipiter les oxydes hydratés deux fois de plus en utilisant la solution d'hydroxyde de sodium à 5 % comme décrit dans la méthode B. Neutraliser les filtrats combinés par l'acide chlorhydrique concentré, ajouter 10 mL en excès et procéder à la séparation de l'aluminium par l'hydroxyde d'ammonium comme décrit dans la méthode B en utilisant une solution d'hydroxyde d'ammonium à 10 % - carbonate d'ammonium à 10 % pour neutraliser l'acide en excès au lieu de l'hydroxyde d'ammonium concentré et à 20 %. Décomposer le précipité et le papier comme décrit dans la méthode B, puis dissoudre les sels dans 100 mL d'eau (Remarque 10). Diluer la solution à un volume approprié, si nécessaire, et procéder à l'extraction de diéthyldithiocarbamate de sodium-chloroforme et au dosage de l'aluminium comme décrit dans la méthode A.

D - Minerais d'étain

Placer 0,5-1 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en fer de 50 mL, ajouter une masse en excès dix fois supérieure de peroxyde de sodium, bien mélanger, et ajouter 5 ou 6 pastilles d'hydroxyde de sodium. Couvrir le creuset et fondre l'échantillon et dissoudre le produit de fusion comme décrit dans la méthode A. Ajouter des portions de 15 mL d'acides chlorhydrique, bromhydrique et fluorhydrique concentrés et 25 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique pour éliminer l'étain, l'arsenic, l'antimoine et la silice. Refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau, puis ajouter des portions de 10 mL d'acide chlorhydrique, bromhydrique et fluorhydrique concentrés et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique une nouvelle fois. Répéter les additions d'acide chlorhydrique et bromhydrique ainsi que l'évaporation de la solution aux fumées d'acide perchlorique pour s'assurer de l'élimination complète de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine, puis rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer à nouveau la solution aux fumées pour s'assurer de l'élimination complète de l'acide fluorhydrique.

Diluer la solution résultante à environ 10 mL avec de l'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Refroidir la solution à la température ambiante, et si nécessaire, la diluer à un volume approprié avec de l'eau et prendre une partie aliquote convenable de la solution résultante comme décrit dans la méthode A, puis procéder à l'extraction de diéthyldithiocarbamate de sodium-chloroforme et au dosage de l'aluminium comme décrit dans la méthode A.

E - Minerais de manganèse

Placer 0,1-0,5 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en platine de 30 mL, ajouter 4 g de carbonate de sodium et 2 g de tétraborate de sodium anhydre et bien mélanger. Couvrir le creuset, fondre le mélange au-dessus d'un chalumeau et conserver le produit de fusion au rouge pendant quelques minutes pour s'assurer de la décomposition complète de l'échantillon. Laisser le mélange refroidir, puis placer le creuset et le couvercle dans un bécher en pyrex de 400 mL couvert, contenant 100 mL d'eau et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré. Lorsque le mélange est dissous, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés avec de l'eau. Si nécessaire, ajouter goutte à goutte suffisamment de peroxyde d'hydrogène pour dissoudre tout le dioxyde de manganèse présent, puis bouillir la solution pendant environ 10 min pour éliminer le peroxyde résiduel. Ajouter quelques gouttes de solution d'indicateur rouge de méthyle à 0,1 % et procéder à la séparation de l'aluminium par l'hydroxyde d'ammonium et au dosage comme décrit dans la méthode B (Remarque 11).

F - Roches et minéraux silicatés solubles dans les acides

Placer 0,1-0,5 g d'échantillon pulvérisé dans une capsule en platine de 100 mL, l'humidifier avec environ 3 mL d'eau et ajouter 10 mL d'acide fluorhydrique concentré. Laisser le mélange digérer à la température ambiante pendant environ 30 min, puis ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et 15 mL d'acide perchlorique

concentré et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir la solution, ajouter des portions de 10 mL d'eau et d'acides chlorhydrique et fluorhydrique concentrés et évaporer à nouveau la solution aux fumées d'acide perchlorique. Si nécessaire, répéter les additions d'eau et d'acides chlorhydrique et fluorhydrique concentrés, ainsi qu'à l'évaporation de la solution aux fumées d'acide perchlorique jusqu'à décomposition complète de l'échantillon. Refroidir la solution et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique, puis répéter les étapes de lavage et d'évaporation deux nouvelles fois pour s'assurer de l'élimination complète de l'acide fluorhydrique. Refroidir la solution, ajouter environ 30 mL d'eau et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et chauffer à feu doux jusqu'à ce que la solution devienne claire (Remarque 12). Transvaser la solution dans un bécher de 400 mL, ajouter quelques gouttes de solution d'indicateur rouge de méthyle à 0,1 % et procéder à la séparation de l'hydroxyde d'ammonium (Remarque 13) et au dosage de l'aluminium comme décrit dans la procédure B.

REMARQUES

1. On obtiendra un point de virage mal défini si la solution d'indicateur n'est pas traitée comme décrit (1).
2. Une portion de 25 mL de la solution d'aluminium (c'est-à-dire 25 mg) nécessite l'utilisation de 46,33 mL de solution de DCTA 0,02 M.
3. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de matière organique, le calciner à 800-900°C dans un four à moufle pendant 5-10 min.
4. Laver le papier filtre avec la solution d'hydroxyde de sodium à 5 % avant de filtrer la solution d'échantillon.
5. S'il est nécessaire de faire plus de 3 extractions pour enlever les éléments interférants, le pH de la solution devra être réajusté à 1,9 ± 0,1 avant de poursuivre l'extraction. L'addition d'une solution fortement alcaline (pH supérieur à 10) de diéthyldithiocarbamate de sodium entraîne l'augmentation du pH de la solution à 3,5-4,0 après 2 ou 3 extractions. Ceci peut entraîner la formation d'une émulsion dans la couche de chloroforme ou la précipitation d'une partie de l'aluminium sous forme d'oxyde hydraté. Pour éviter d'avoir à transvaser la solution dans un bécher pour ajuster le pH, il est recommandé d'utiliser une électrode combinée de plus petit diamètre (1).
6. Si la solution devient rose après l'addition de la solution d'indicateur orange de xylénol, cela veut dire que l'on n'a pas ajouté suffisamment de solution de DCTA pour réagir avec l'aluminium. L'excès nécessaire ne peut pas être ajouté à cette étape. Cependant, le dosage peut tout de même être effectué en ajoutant suffisamment d'hydroxyde de sodium à 50 % pour élever le pH de la solution à 12 ou au-dessus, de façon à former l'ion aluminate soluble. Il faut alors réajuster le pH de la solution à environ 2. Après avoir ajouté l'excès nécessaire de solution de DCTA et ajusté le pH à 5,25 ± 0,25, procéder au titrage comme décrit. Pour un pH supérieur à 10, la solution devient bleue en raison des propriétés "acide-base" de l'indicateur. Cependant, la forme jaune de l'indicateur réapparaît lorsque le pH est réajusté à 2 (1).
7. Il convient de faire particulièrement attention en réglant le point de virage. La précipitation de l'aluminium est incomplète si l'on n'utilise pas suffisamment d'hydroxyde d'ammonium et un excès entraîne une certaine perte d'aluminium du fait qu'une partie du précipité se redissous (6). L'utilisation d'acide chlorhydrique dilué, avant le dernier réglage du point de virage fait que le changement de couleur en présence du précipité est plus facile à voir. Si la couleur de la solution tourne à l'orange pendant ou après l'étape subséquente d'ébullition pour coaguler le précipité, il faut réajuster le point de virage avec de l'hydroxyde d'ammonium à 20 %.
8. On ne devrait pas utiliser d'eau chaude pour

laver le précipité. Il en résulterait une perte d'aluminium en raison de la conversion (c'est-à-dire la peptisation) de l'oxyde hydraté à l'état colloïdale (6).

9. Il est difficile d'éliminer complètement l'oxyde hydraté d'aluminium du papier filtre par traitement à l'acide. Pour éviter toute perte d'aluminium, il convient donc de décomposer le précipité et le papier par traitement aux acides (7).

10. La silice n'est pas totalement éliminée pendant la séparation du fer et des autres acides hydratés par précipitation à partir d'un milieu de peroxyde de sodium ou d'hydroxyde de sodium. Elle est donc co-précipitée par l'oxyde hydraté d'aluminium pendant la séparation de l'hydroxyde d'ammonium et elle est déshydratés après la décomposition du précipité et du papier, et après la solution est évaporée aux fumées d'acide perchlorique (2). Si la masse de silice n'est que de quelques milligrammes, on peut ne pas en tenir compte, mais une quantité importante peut retenir une petite portion d'aluminium. En présence d'une quantité notable de silice, procéder comme suit:

    Filtrer (papier Whatman n° 541) la solution dans un bécher de 400 mL et transvaser le précipité quantitativement sur le papier filtre. Bien laver le bécher et le précipité avec de l'acide chlorhydrique à 2 % chaud et avec de l'eau chaude pour enlever les perchlorates. Placer le papier dans un creuset en platine de 30 mL, le brûler à basse température et calciner le résidu à environ 600°C. Refroidir le creuset et ajouter 2 mL d'acide sulfurique à 50 % et des portions de 2 mL d'acide nitrique et fluorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pour décomposer la silice, puis évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir la solution, rincer les parois du creuset avec de l'eau et évaporer la solution à sec. Fondre le résidu avec une petite quantité de bisulfate de sodium ou de pyrosulfate de sodium et dissoudre le produit de fusion en le chauffant à feu doux avec 10 mL d'acide chlorhydrique à 5 %. Ajouter la solution résultante au filtrat puis procéder comme décrit.

11. Avant de procéder à l'extraction de diéthyldithiocarbamate de sodium-chloroforme des éléments qui interfèrent, ajouter 0,2 ou 0,3 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % à la solution avant d'ajouter l'acide acétique et la solution d'acétate de sodium. La présence de peroxyde pendant l'étape d'extraction facilite l'extraction du complexe de diéthyldithiocarbamate de manganèse. Il n'est pas recommandé d'ajouter plus de peroxyde d'hydrogène car il pourrait entraîner la décomposition du diéthyldithiocarbamate de sodium (1).

12. En présence d'un résidu insoluble dans l'acide, il convient de l'enlever quantitativement par filtration, de le calciner à environ 750°C dans un creuset en platine et de le fondre avec 0,5-1 g de carbonate de sodium. Le produit de fusion doit être alors dissous dans la solution initiale.

13. L'hydroxyde d'ammonium utilisé pour précipiter l'aluminium ne devrait pas contenir de carbonate car le calcium et le magnésium coprécipitent sous forme de carbonates insolubles (7).

CALCULS

Molarité de la solution de DCTA (M_{DCTA})

$$= \frac{\text{masse d'aluminium dans la partie aliquote prise (g)}}{0{,}02698 \times (V - DCTA_{EQ} \times v)}$$

où:

V = volume (mL) de solution de DCTA ajouté

v = volume (mL) de solution de zinc nécessaire en raison de l'excès de solution de DCTA

$DCTA_{EQ}$ est décrit ci-dessous

Équivalent de DCTA (mL/mL) de la solution de zinc ($DCTA_{EQ}$)

$$= \frac{V}{v}$$

où:

v = volume (mL) de solution de zinc nécessaire pour "V" mL de solution de DCTA

Équivalent d'aluminium (mg/mL) de la solution de DCTA (Al_{EQ})

$$= M_{DCTA} \times 26{,}98$$

ou

$$= \frac{\text{masse d'aluminium dans la partie aliquote prise (mg)}}{V - DCTA_{EQ} \times v}$$

où:

V et v sont les valeurs décrites ci-dessus

$$\% \text{ Al} = \frac{[(V_s - DCTA_{EQ} \times v_s) - \frac{(V_B - DCTA_{EQ} \times v_B)]}{S} \times Al_{EQ}}{} \times 100$$

où:

V_s = volume (mL) de solution de DCTA ajoutée à la solution d'échantillon

v_s = volume (mL) de solution de zinc nécessaire pour la solution de DCTA en excès ajoutée à la solution d'échantillon

V_B = volume (mL) de solution de DCTA ajoutée à la solution de blanc de réactif

v_B = volume (mL) de solution de zinc nécessaire à la solution de DCTA en excès ajoutée à la solution de blanc de réactif

S = masse (mg) de l'échantillon dans la solution ou la partie aliquote prise pour analyse

$\% Al_2O_3 = 1{,}890 \times \% Al$

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut servir au dosage de l'aluminium dans les laitiers contenant du titane, du vanadium et du manganèse (1,2).

l'aluminium dans les laitiers contenant du titane, du vanadium et du manganèse (1,2).

RÉFÉRENCES

1. Hitchen, A. "Methods for the analysis of ilmenite, titanium-bearing slags and other electric furnace slags - Part IVA: The complexometric determination of aluminum in ilmenite, titaniferous slags, and iron ores"; Extraction Metallurgy Division Bulletin TB 168; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1973.

2. Hitchen, A. et Zechanowitsch, G. "Methods for the analysis of ilmenite, titanium-bearing slags and other electric furnace slags - Part IVB: The determination of aluminum in other types of ores and slags"; Extraction Metallurgy Division Bulletin TB 169; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1973.

3. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 81-85; 1938.

4. Référence 3 ci-dessus; pp 55-58.

5. Stary, J. "The solvent extraction of metal chelates"; New York, MacMillan; 156-163; 1964.

6. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 4:387-388, 399-400; 1966.

7. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 502; 1953.

DOSAGE DE L'ANTIMOINE DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR TITRAGE AU BROMATE DE POTASSIUM APRÈS SÉPARATION SOUS FORME DE SULFURE ET RÉDUCTION PAR LE SULFITE DE SODIUM

PRINCIPE

La présente méthode consiste à réduire l'antimoine à l'état trivalent à l'aide de sulfite de sodium dans un milieu d'acide sulfurique à 6 M environ, après séparation sous forme de trisulfure. On titre l'antimoine (III) ainsi obtenu avec du bromate de potassium dans un milieu acide chlorhydrique-acide sulfurique 2 M, en présence de bordeaux comme indicateur interne (1,2).

Les équations suivantes décrivent les réactions:

$$Sb^{+5} + 2H^{+} + SO_3^{=} \rightarrow Sb^{+3} + H_2O + SO_2\uparrow$$

$$BrO_3^{-} + 3Sb^{+3} + 6H^{+} \rightarrow Br^{-} + 3Sb^{+5} + 3H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

On décompose l'échantillon par chauffage avec du pyrosulfate de potassium et de l'acide sulfurique, en présence d'acide tartrique, qui réduit l'antimoine et l'arsenic à l'état trivalent. On dissout le produit fondu dans une solution d'acide tartrique et l'on élimine le résidu insoluble dans l'acide par filtration et l'antimoine résiduel contenu dans le résidu est en dernier lieu récupéré sous forme de sulfure. Après dissolution du précipité de sulfure, on ajoute la solution obtenue au filtrat initial et on précipite l'arsenic à l'état de trisulfure à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique fort afin de le séparer de l'antimoine par filtration. On précipite ensuite sous forme de sulfures l'antimoine, le cuivre, le plomb et les autres éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic qui peuvent se trouver dans le filtrat à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique dilué et on les sépare du fer, et des autres éléments par filtration. Le précipité de sulfures mixtes est traité par digestion dans une solution de sulfure de potassium-hydroxyde de potassium et on filtre pour éliminer les sulfures insolubles de cuivre, de plomb et autres. L'antimoine contenu dans le filtrat est réduit par le sulfite de sodium et titré avec une solution de bromate de potassium.

Une autre méthode consiste à doser l'antimoine comme décrit ci-dessus, dans la solution restante après la séparation de l'arsenic par distillation sous forme de trichlorure, comme décrit dans la méthode pour l'arsenic à titrage avec le bromate après distillation (Modes opératoires A et B, pp 417 et 420, Remarque 13).

INTERFÉRENCES

L'arsenic, le fer, le cuivre, le vanadium et le thallium interfèrent dans le dosage de l'antimoine parce qu'ils sont aussi réduits à de plus bas degrés d'oxydation par le sulfite de sodium dans un milieu d'acide sulfurique et qu'ils sont ultérieurement oxydés par le bromate de potassium (1,4). Le cuivre interfère également, parce que l'ion cuivreux formé au cours de la réduction par le sulfite de sodium, s'oxyde partiellement à l'air et se transforme en cuivre (II) avant le titrage de l'antimoine; il en résulte une erreur dans le résultat du dosage de l'antimoine car il y a lieu une co-oxydation catalytique de l'antimoine (III) à l'état pentavalent en présence de cuivre (II) (1,5,6). Des quantités importantes de sels de calcium ou de magnésium donnent des résultats élevés dans le dosage de l'antimoine (1,2).

La présence de grandes quantités de sulfate de plomb, entraîne de faibles résultats parce que ce composé retient partiellement l'antimoine (2). On récupère l'antimoine des résidus qui contiennent du sulfate de plomb en fondant le résidu avec du carbonate de potassium et du soufre; on traite ensuite le produit fondu par digestion dans l'eau suivie d'une filtration pour éliminer le carbonate de plomb ou le sulfure de plomb (2).

On élimine l'interférence due à l'arsenic en le séparant de l'antimoine, soit par précipitation sous forme de trisulfure, soit par distilla-

tion sous forme de trichlorure à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique à environ 6 M (1,2). On évite les interférences dues au fer, au vanadium, au thallium, au calcium et au magnésium en séparant l'antimoine de ces éléments par précipitation sous forme de sulfure dans un milieu d'acide chlorhydrique à environ 1,6 M (1,2,7). On sépare l'antimoine des sulfures de cuivre, de plomb, de cadmium et de bismuth co-précipités, qui sont insolubles dans un milieu alcalin de sulfures, en traitant le précipité de sulfures mixtes par digestion dans une solution de sulfure de potassium-hydroxyde de potassium (8).

Des quantités modérées de zinc, d'argent, d'étain, de chrome et de plomb n'interfèrent pas dans cette méthode (1,2,5,6). Le sélénium, le tellure et l'or peuvent interférer.

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant environ 0,1 % ou plus d'antimoine.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE BROMATE DE POTASSIUM 0,05 N ($83,33 \times 10^{-4}$ M). Dissoudre 2,7835 g du réactif (séché à 180°C pendant 1-2 heures) dans de l'eau et diluer jusqu'à 2 L (Remarque 1).

SOLUTION ÉTALON DE BROMATE DE POTASSIUM 0,01 N ($16,67 \times 10^{-4}$ M). Diluer 100 mL de la solution 0,05 N à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'INDICATEUR BORDEAUX à 0,1 % *m/V*. Conserver dans un flacon compte-gouttes.

SOLUTION DE BROMURE DE POTASSIUM à 10 % *m/V*.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 8 % *m/V*.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE POTASSIUM à 10 % *m/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % et 10 % *V/V*.

SULFURE D'HYDROGÈNE GAZEUX (cylindre).

SOLUTION DE LAVAGE AU SULFURE D'HYDROGÈNE. Acide chlorhydrique à 33 % saturé de sulfure d'hydrogène.

SOLUTION DE LAVAGE AU SULFURE D'HYDROGÈNE. Acide sulfurique à 1 % saturé de sulfure d'hydrogène.

SOLUTION DE LAVAGE À L'HYDROXYDE DE POTASSIUM - SULFURE DE POTASSIUM. Dissoudre 20 g d'hydroxyde de potassium dans un litre d'eau et saturer la solution de sulfure d'hydrogène. Ajouter 2 g d'hydroxyde de potassium, agiter pour dissoudre et conserver dans un flacon laveur.

SOLUTION DE NITRATE D'ARGENT à 1 % *m/V*. Dissoudre 1 g de nitrate d'argent dans de l'eau, ajouter 5-10 gouttes d'acide nitrique concentré et diluer à 100 mL avec de l'eau.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE BROMATE DE POTASSIUM

Placer 0,1000 g de trioxyde d'arsenic pur (As_2O_3) (Remarque 2) dans un bécher de 400 mL, ajouter 5 mL de la solution d'hydroxyde de sodium à 8 % et tourner le bécher jusqu'à la dissolution de l'oxyde. Ajouter 50 mL d'eau, 40 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à environ 200 mL avec de l'eau. Ajouter 5 mL de solution de bromure de potassium à 10 % (Remarque 3) et 4 gouttes de la solution d'indicateur bordeaux à 0,1 % (Remarque 4), puis, tout en agitant, titrer la solution ainsi obtenue avec la solution étalon de bromate de potassium 0,05 N jusqu'au point de disparition de la couleur rose (Remarque 5). Ajouter deux gouttes supplémentaires de la solution d'indicateur et, si nécessaire, continuer lentement le titrage, tout en agitant, jusqu'au point de virage incolore (Remarque 6). Corriger le résultat obtenu en retranchant celui de l'essai à blanc qui est effectué en suivant la même méthode (Remarque 7). Déterminer la normalité de la solution de bromate de potassium et calculer les équivalents d'antimoine (mg/mL) des solutions 0,05 N et 0,01 N (1 mL d'une solution de bromate de potassium 0,05 N $\triangleq$ 3,044 mg d'antimoine; 1 mL d'une solution 0,01 N $\triangleq$ 0,6088 mg d'antimoine).

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, un essai à blanc est effectué parallèlement aux essais avec les prises.

A - Mode opératoire général

Placer 0,2-5 g d'échantillon en poudre (contenant jusqu'à 150 mg d'antimoine environ) dans un Erlenmeyer sec de 300 mL et ajouter 12 g de pyrosulfate de potassium, 0,5 g d'acide tartrique (Remarque 8) et 15 mL d'acide sulfurique concentré. Chauffer le mélange d'abord progressivement au-dessus d'une flamme, puis jusqu'à décomposition complète. Continuer à chauffer jusqu'à ce que tout le soufre libre ait été chassé, le carbone provenant de l'acide tartrique totalement oxydé et la majeure partie (mais non la totalité) de l'acide sulfurique en excès chassée (Remarque 9), puis faire tourner le flacon de façon à répartir le produit fondu en une mince couche sur le fond et la partie inférieure du flacon. Laisser refroidir l'Erlenmeyer et son contenu, puis ajouter 3 g d'acide tartrique et 30 mL d'eau. Chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles et, si nécessaire, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 540) dans un bécher de 400 mL. Laver le bécher, le papier et le résidu (Remarque 10) avec de petites quantités d'acide sulfurique à 10 %, puis avec de l'eau chaude pour éliminer l'acide.

Placer le papier et le résidu sur un verre de montre, sécher dans une étuve à 100°C, puis transvaser la plus grande partie du résidu dans un creuset en porcelaine de 30 mL. Placer le papier dans un second creuset de porcelaine et brûler à basse température. Ajouter au résidu séché les cendres provenant du papier et, selon la quantité de résidu obtenue, ajouter des portions de 1-2 g de carbonate de potassium et de soufre en poudre puis bien mélanger. Faire fondre le mélange à basse température, puis laisser refroidir le creuset et son contenu. Placer le creuset dans un bécher de 250 mL et ajouter environ 75 mL d'eau. Chauffer à feu doux pour désagréger le produit fondu, puis retirer le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau chaude. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 400 mL, puis bien laver le bécher, le papier et le précipité à l'eau chaude. Jeter le papier et le précipité. Avec du papier tournesol comme indicateur, neutraliser de façon approximative la solution avec l'acide sulfurique à 50 %. Ajouter 2 mL en excès et laisser reposer la solution jusqu'à ce que les sulfures obtenus se soient déposés. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40), laver le bécher, le papier et le précipité avec une petite quantité d'eau, puis jeter le filtrat. Placer le bécher où se trouvait le précipité sous l'entonnoir et dissoudre le précipité en utilisant environ 5 mL de solution chaude d'hydroxyde de potassium à 10 % mélangée à 1 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 %. Bien laver le papier à l'eau chaude et le jeter. Ajouter 7 mL d'acide sulfurique à 50 % à la solution obtenue, puis évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique, afin d'éliminer le soufre élémentaire. Refroidir, ajouter environ 10 mL d'eau, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels, puis ajouter la solution au filtrat initial.

Évaporer la solution mixte à environ 25 mL, puis ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique concentré. Refroidir à 15-20°C dans un bain de glace, puis faire barboter le sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 30 min. Laisser la solution reposer pendant 1 heure, ou plus longtemps encore en présence d'une faible quantité de précipité, puis filtrer sous vide sur un papier filtre double (Whatman n° 40) (préalablement imbibé d'acide chlorhydrique à 33 % saturé de sulfure d'hydrogène), la solution, dans un bécher de 1 L. Laver le bécher 3 fois en utilisant de petites quantités de solution d'acide chlorhydrique à 33 % - sulfure d'hydrogène, puis laver 6 fois le papier et le précipité avec la même solution. Jeter le papier et le précipité.

Diluer le filtrat (Remarque 11) dans un volume d'eau chaude égal à 4 fois son volume, faire barboter du sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 30 min, puis laisser reposer jusqu'à ce que le précipité de sulfures mixtes se soit déposé. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 1 L (Remarque 12), puis bien laver le bécher, le papier et le précipité avec l'acide sulfurique à 1 % saturé de sulfure d'hydrogène, jusqu'à ce que le précipité ne contienne plus de chlorures (Remarques 13 et 14).

En utilisant un jet d'eau chaude, transférer la masse du précipité dans le bécher où la

précipitation a été réalisée. Laver le papier avec 20 mL de la solution chaude d'hydroxyde de potassium à 10 % (Remarque 15), puis à l'eau chaude. Diluer la solution obtenue à 75 mL environ avec de l'eau chaude, faire barboter du sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 10-15 min, puis ajouter 10 mL de la solution d'hydroxyde de potassium à 10 %, agiter, puis laisser reposer la solution jusqu'à ce que le précipité se soit déposé. En utilisant le même papier filtre, filtrer la solution dans un Erlenmeyer de 300 mL, puis bien laver le bécher, le papier et le précipité avec de petites quantités de la solution de lavage au sulfure de potassium-hydroxyde de potassium (Remarque 16). Jeter le papier et le précipité.

Ajouter 15 mL d'acide sulfurique concentré au filtrat (Remarque 17), évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique, puis continuer à chauffer jusqu'à la destruction complète du soufre et à l'élimination de la majeure partie (mais non de la totalité) de l'acide sulfurique en excès (Remarque 9). Laisser refroidir à la température ambiante l'Erlenmeyer et son contenu. Ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 50 % et 10 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels (Remarque 18). Ajouter 1 g de sulfite de sodium (Remarque 19) par petites fractions. Faire bouillir fortement la solution pendant quelques minutes et l'évaporer à 20 mL environ. Refroidir, laver les parois du flacon avec 10 mL d'eau environ, puis évaporer la solution à 20 mL, pour assurer l'élimination complète de l'anhydride sulfureux (Remarque 20). Refroidir la solution obtenue, puis ajouter environ 40 mL d'eau et 20 mL d'acide chlorhydrique concentré. Si nécessaire, tiédir la solution à 50-60°C (Remarque 21) pour dissoudre les sels, puis diluer à 200 mL avec de l'eau. Ajouter 5 mL de la solution de bromure de potassium à 10 % et 4 gouttes de l'indicateur bordeaux à 0,1 %, puis, selon la teneur présumée en antimoine, procéder au titrage de l'antimoine tel que décrit précédemment, en utilisant selon le cas l'une ou l'autre des solutions de bromate de potassium 0,01 N ou 0,05 N. Corriger le résultat obtenu pour la prise en soustrayant celui de l'essai à blanc.

B - Mode opératoire suivant la séparation de l'arsenic par distillation

Après la décomposition de la prise par traitement au pyrosulfate de potassium et à l'acide sulfurique ou par fusion avec du carbonate de potassium et du nitrate de potassium, après séparation de l'arsenic par distillation sous forme de trichlorure, tel que décrit dans les modes opératoires A et B (p et , Remarque 13) de la méthode d'analyse de l'arsenic consistant en une distillation suivie d'un dosage volumétrique par le bromate de potassium, ajouter 3 g d'acide tartrique à la solution qui reste dans le ballon à distiller (Remarque 22). Agiter pour dissoudre l'acide tartrique et, si nécessaire, réchauffer la solution à 50-60°C (Remarque 21) pour dissoudre les sels solubles. Si nécessaire (Remarque 23), filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) dans un bécher de 800 mL. Laver le bécher, le papier et le résidu avec de petites quantités d'acide sulfurique à 10 %, puis à l'eau tiède pour éliminer l'acide. En présence d'une quantité appréciable de résidu insoluble dans l'acide (Remarque 10), sécher le papier et le résidu, et les traiter tel que décrit dans le mode opératoire A. Ajouter la solution ainsi obtenue à la solution principale.

Diluer la solution mixte (Remarque 11) à 500 mL environ avec de l'eau chaude, puis faire barboter du sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 30 min. Ajouter 150-200 mL d'eau chaude, puis maintenir l'arrivée de sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 15-20 min supplémentaires (Remarque 24). Laisser la solution reposer jusqu'à ce que le précipité se soit déposé, puis procéder à la filtration du précipité de sulfures mixtes, à la séparation de l'antimoine par le sulfure de potassium-hydroxyde de potassium, puis au titrage final de l'antimoine tel que décrit précédemment.

REMARQUES

1. Si on utilise du bromate de potassium sec pur, il n'est pas nécessaire d'étalonner la solution.
2. On peut également utiliser le trioxyde d'antimoine pur (Sb_2O_3) pour étalonner la solu-

tion de bromate de potassium. Cependant, si l'on emploie ce réactif, il faut le dissoudre dans une solution d'hydroxyde de potassium plutôt que dans une solution d'hydroxyde de sodium, les sels d'antimoine à base de sodium étant beaucoup moins solubles que les sels à base de potassium (9). Une masse de 0,1000 g de trioxyde d'antimoine (c.-à-d. 83,53 mg d'antimoine) exige 27,44 mL de solution de bromate de potassium 0,05 N.

3. Lorsqu'on titre un composé réduit avec une solution de bromate de potassium, au premier stade de la réaction, il se forme du bromure qui réagit par la suite avec le bromate en excès pour donner du brome libre (Remarque 6) selon les réactions suivantes:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightarrow Br^- + 3H_2O$$

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 2H_2O$$

On ajoute en général un bromure à la solution d'essai avant le titrage ou encore on l'ajoute à la solution étalon de bromate, de sorte que seule la seconde réaction ait lieu (10).

4. Si l'on ne dispose pas d'indicateur bordeaux, on peut également utiliser des solutions aqueuses (0,1 - 0,2 %) de méthyle orange ou de différents autres indicateurs d'oxydation, internes, irréversibles (ponceau brillant 5 R, noir bleu de naphtol et fuchsine) comme indicateurs internes pour le titrage direct de l'arsenic (III) et de l'antimoine (III) par le bromate de potassium en présence d'environ 20 % en volume d'acide chlorhydrique (10,11). Les points de virage du méthyle orange et des indicateurs susmentionnés sont indiqués par la décoloration des solutions qui étaient respectivement orange, rouge foncé, bleu et jaune rougeâtre (10).
5. Une masse de 0,1000 g de trioxyde d'arsenic (c.-à-d. 75,74 mg d'arsenic) exige 40,44 mL de solution de bromate de potassium 0,05 N.
6. Le bordeaux et d'autres indicateurs irréversibles (Remarque 4) sont détruits par le brome libre libéré au point de virage (Remarque 3). Pour tous les indicateurs d'oxydation irréversibles, la destruction de l'indicateur est souvent prématurée (en particulier si on n'agite pas vigoureusement la solution au cours du titrage) et la couleur de la solution disparaît avant le point d'équivalence de la réaction. À la disparition de la couleur, on devrait ajouter quelques gouttes supplémentaires d'indicateur. Si le point d'équivalence a été atteint, l'indicateur additionnel sera détruit et la solution deviendra incolore. Si l'indicateur a été détruit prématurément, l'indicateur additionnel colorera la solution et on devrait poursuivre le titrage jusqu'au point de virage. Puisque la réaction finale est lente, on devrait ajouter la dernière fraction de bromate de potassium goutte à goutte et en agitant constamment. On peut ajouter une goutte supplémentaire d'indicateur au moment du virage pour s'assurer que le véritable point final a été atteint (10,11).
7. La correction du blanc, qui résulte de l'oxydation de l'indicateur, équivaut en général à 0,03 mL environ de solution de bromate de potassium 0,05 N.
8. Au lieu de l'acide tartrique, on peut utiliser un petit morceau de papier filtre (le huitième d'un papier de 9 cm environ) ou mieux encore, de la pâte à papier sèche pour réduire l'antimoine et l'arsenic, s'il y a lieu, à l'état trivalent au cours de la décomposition de la prise (1).
9. On ne devrait pas chasser de la solution tout l'acide sulfurique en excès. Il peut en résulter la formation de sels d'antimoine basiques qui sont relativement insolubles dans l'acide dilué (2). Si, par inadvertance, on a éliminé de la solution tout l'acide sulfurique, ajouter 3-4 mL d'acide concentré, évaporer la solution jusqu'aux fumées denses d'anhydride sulfurique, puis procéder tel que décrit.
10. En présence d'une faible quantité de résidu, on peut probablement supprimer le séchage, la fusion et le traitement subséquent du

résidu insoluble dans l'acide. En présence d'une quantité appréciable de matières insolubles, on devrait les transférer complètement sur le papier filtre et procéder au traitement décrit, car ces substances peuvent contenir de l'antimoine. On ne devrait pas négliger les résidus qui contiennent du sulfate de plomb car ce composé retient une quantité importante d'antimoine (2).

11. Si l'échantillon contient une quantité appréciable d'étain, ajouter 10 g d'acide oxalique avant de diluer le filtrat, puis diluer avec de l'eau chaude tel que décrit et agiter pour dissoudre l'acide oxalique. L'étain n'interfère pas dans le titrage de l'antimoine (III) par le bromate de potassium, parce que l'étain (II), qui peut se trouver dans la solution finale après les séparations aux sulfures mixtes et au sulfure de potassium-hydroxyde de potassium, est oxydé en étain tétravalent, lorsqu'on évapore la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. L'étain (IV) ainsi obtenu n'est pas réduit à l'état bivalent par le sulfite de sodium. Néanmoins, la présence d'une grande quantité de sulfure d'étain dans le précipité de sulfures mixtes constitue une gêne inutile pour la filtration et le lavage du précipité (2).

12. Si le filtrat n'est pas parfaitement clair, on devrait filtrer de nouveau la solution.

13. Afin de s'assurer que tout l'antimoine a précipité sous forme de sulfure, ajouter environ 100 mL d'eau au filtrat et aux solutions de lavage, réchauffer à 60°C environ (Remarque 21), puis faire barboter du sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 10-15 min. S'il ne se produit aucune nouvelle précipitation, jeter la solution. S'il se forme un précipité, laisser déposer et éliminer la majeure partie de la solution surnageante par décantation. Filtrer la solution en utilisant le papier qui contient le précipité initial, puis laver le bécher, le papier et le précipité tel que décrit.

14. Il faut que le précipité soit exempt de chlorures, car on perdra une certaine quantité d'antimoine par volatilisation sous forme de trichlorure pendant l'évaporation de la solution finale jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique (1,2). On peut vérifier que les solutions de lavage ne contiennent pas d'ion chlorure en faisant bouillir une faible quantité afin de chasser le sulfure d'hydrogène, puis en ajoutant quelques gouttes de solution de nitrate d'argent à 1 %. Si les chlorures ont été complètement éliminés, on obtient une solution limpide ou on n'observe qu'une très faible opalescence.

15. Puisque les sels d'antimoine à base de potassium sont beaucoup plus solubles que les sels à base de sodium, on devrait utiliser une solution d'hydroxyde de potassium au lieu d'une solution d'hydroxyde de sodium pour la séparation en milieu alcalin de sulfures, en particulier en présence d'une grande quantité d'antimoine dans le récipité de sulfures mixtes (8).

16. Une certaine proportion d'antimoine peut être retenue si une quantité de précipité relativement importante subsiste après la séparation au sulfure de potassium-hydroxyde de potassium. Afin de s'assurer de la séparation complète de l'antimoine, transvaser de nouveau le précipité dans le bécher, laver le papier avec 10 mL de la solution chaude d'hydroxyde de potassium à 10 %, puis diluer la solution à 50 mL environ avec de l'eau. Faire barboter du sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 5-10 min, puis ajouter 5 mL de la solution d'hydroxyde de potassium. Laisser déposer le précipité, procéder tel que décrit, à la filtration et au lavage du précipité et recueillir le filtrat et les solutions de lavage dans le flacon qui contient le filtrat initial.

17. Après acidification par l'acide sulfurique, la solution deviendra opaque en raison de la précipitation du soufre. Elle deviendra de nouveau limpide, par la suite, au cours de l'évaporation subséquente jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique.

18. En présence de globules jaunes de soufre à ce stade, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans un autre Erlenmeyer, puis

laver le flacon, le papier et le résidu avec de petites quantités d'acide sulfurique à 10 %. Jeter le papier et le résidu. Évaporer le filtrat à environ 30-35 mL, puis procéder tel que décrit.

19. Puisque l'évaporation des solutions, qui contiennent de l'antimoine (III), jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique, peut entraîner l'oxydation partielle de l'antimoine à l'état pentavalent, le traitement de la solution à ce stade, par le sulfite de sodium, permet de s'assurer que tout l'antimoine se trouvera à l'état trivalent avant le titrage avec le bromate de potassium (2,5).
20. On obtiendra des résultats élevés dans le dosage de l'antimoine, si l'anhydride sulfureux n'est pas complètement chassé de la solution avant le titrage de l'antimoine (III) (1).
21. On ne devrait pas porter la solution à ébullition, car on risque de perdre une partie de l'antimoine par volatilisation sous forme de trichlorure (1,2).
22. Si l'on connaît, en dosant l'arsenic, la présence d'une quantité importante d'antimoine dans la prise, et si on effectue deux distillations de l'arsenic, ajouter 3 g d'acide tartrique à chacune des solutions des ballons de distillation. Procéder à la filtration subséquente et, si nécessaire, au traitement du résidu insoluble dans l'acide, puis à la séparation au sulfure d'hydrogène et filtrer les solutions obtenues en utilisant le même papier filtre.
23. Il n'est pas nécessaire de filtrer la solution si le résidu insoluble dans l'acide a été éliminé par filtration avant la distillation de l'arsenic. Si nécessaire (Remarque 10), on devrait sécher le résidu initial et le traiter comme décrit dans le mode opératoire A.
24. On ne connaît pas la concentration exacte d'acide dans la solution de prise après distillation de l'arsenic et traitement subséquent du résidu insoluble dans l'acide. L'arrivée continue de sulfure d'hydrogène dans la solution après l'avoir de nouveau diluée avec de l'eau, permet de s'assurer que tout l'antimoine présent précipite sous forme de sulfure.

CALCULS

Normalité de la solution de bromate de potassium (N_{KBrO_3})

$$= \frac{\text{masse de trioxyde d'arsenic (g)}}{0,04946 \times (V - v)}$$

où:

V = volume de la solution de bromate de potassium (mL) requis par le trioxyde d'arsenic

v = volume (mL) de la solution de bromate de potassium requis par le blanc

Équivalent d'antimoine (mg/mL) de la solution de bromate de potassium 0,05 N ($Sb_{EQ\ 0,05}$)

$$= N_{KBrO_3} \times \frac{1}{2} \times 121,8$$

Équivalent d'antimoine (mg/mL) de la solution de bromate de potassium 0,01 N ($Sb_{EQ\ 0,01}$)

$$= Sb_{EQ\ 0,05} \times \frac{1}{5}$$

$$\% \text{ Sb} = \frac{(V_S - V_B) \times Sb_{EQ\ 0,05 \text{ ou } 0,01}}{\text{masse de la prise (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de la solution de bromate de potassium (0,05 ou 0,01 N) requis par la prise

V_B = volume (mL) de la solution de bromate de potassium (0,05 ou 0,01 N) requis par le blanc

$\% Sb_2O_3 = 1,197 \times \% Sb$

$\% Sb_2O_5 = 1,329 \times \% Sb$

RÉFÉRENCES

1. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:83-89, 92-94, 101; 1962.

2. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 273-282, 284; 1953.

3. Référence 2 ci-dessus; p 477.

4. Koltnoff, I.M. et Sandell, E.B. "Textbook of quantitative inorganic analysis" (Revised ed); New York, MacMillan; 586; 1948.

5. Wooten, L.A. et Luke, C.L. "Determination of antimony in lead-antimony alloys"; Ind Eng Chem Anal Ed 13:771-773; 1941.

6. Luke, C.L. "Determination of antimony in tin-base alloys"; ibid 16:448-451; 1944.

7. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 49-54; 1938.

8. Référence 2 ci-dessus; p 67.

9. Lingane, J.J. "Analytical chemistry of selected metallic elements"; New York, Reinhold; 18-23; 1966.

10. Koltnoff, I.M. et Belcher, R. "Volumetric analysis"; New York, Interscience; III:501-507, 513-514; 1957.

11. Smith, G.F. et May, R.L. "Use of bromate in volumetric analysis"; Ind Eng Chem Anal Ed 13:460-461; 1941.

DOSAGE DE L'ARSENIC DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR TITRAGE AU BROMATE DE POTASSIUM APRÈS DISTILLATION SOUS FORME DE TRICHLORURE D'ARSENIC

PRINCIPE

La présente méthode (1-5) consiste à séparer l'arsenic par distillation sous forme de trichlorure à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique d'environ 6 M, en présence de dichlorhydrate d'hydrazine comme réducteur. On dose l'arsenic par titrage de l'arsenic (III) obtenu avec du bromate de potassium dans un milieu d'acide chlorhydrique en présence de bordeaux comme indicateur interne(1-5). L'équation suivante décrit la réaction:

$$BrO_3^- + 3As^{+3} + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3As^{+5} + 3H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

On décompose les minerais sulfurés ou d'oxydes pauvres et leurs produits de traitement en les chauffant avec du pyrosulfate de potassium et de l'acide sulfurique, en présence d'acide tartrique qui réduit l'arsenic et l'antimoine à l'état trivalent. On dissout le produit fondu dans l'eau, et on sépare ensuite l'arsenic d'avec les éléments de matrice par distillation sous forme de trichlorure. L'arsenic du distillat est en dernier lieu titré avec une solution de bromate de potassium.

On décompose les minerais sulfurés réfractaires ou d'oxydes riches et leurs produits de traitement par fusion avec un mélange de carbonate de sodium et de nitrate de potassium, puis on dissout le produit fondu dans de l'acide sulfurique dilué. On réduit ensuite l'arsenic et l'antimoine, s'il y a lieu, à l'état trivalent par du sulfite de sodium, puis l'arsenic est séparé par distillation et dosé tel que décrit précédemment.

INTERFÉRENCES

L'antimoine et d'autres éléments (fer, cuivre, vanadium et thallium) qui, dans des conditions générales semblables à celles de la réduction de l'arsenic (V), se trouvent réduits à des degrés d'oxydation inférieurs, interfèrent dans le dosage de l'arsenic, parce qu'ils sont oxydés par le bromate de potassium (1,2,4,6).

En distillant l'arsenic sous forme de trichlorure à une température (température des vapeurs) d'environ 105°C (1,2,7,9) on le sépare de quantités modérées d'antimoine, de grandes quantités de fer, de cuivre, de vanadium et de thallium et de l'étain, du magnésium, de l'aluminium, du béryllium, de l'uranium, du chrome, du bismuth, du nickel, du cadmium, du zinc, du cobalt, du plomb, du manganèse, du thorium, du tellure, du mercure, de l'argent, du cérium, de l'indium, du gallium, du rhénium, du molybdène, du titane, du tungstène, du zirconium, des phosphates, des silicates, des métaux du groupe du platine, de l'or, des alcalino-terreux et des terres rares. Une partie d'antimoine est distillée en même temps sous forme de trichlorure à des températures supérieures à 107°C (9,10) et même à 105°C, si la teneur en antimoine au cours de la distillation est de beaucoup supérieure à celle de l'arsenic (9). On peut supprimer l'interférence due à l'antimoine (III) co-distillé en distillant de nouveau l'arsenic du distillat initial (7,9). Le germanium se volatilise complètement sous forme de tétrachlorure, mais il n'interfère pas dans cette méthode (7,9). Le sélénium subit une co-distillation partielle et est susceptible d'interférer (9).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons qui contiennent environ 0,01 % ou plus d'arsenic.

APPAREILLAGE

APPAREILLAGE DE DISTILLATION DE L'ARSENIC, représenté à la figure 1. On réduit au maximum les fuites dans l'appareillage en utilisant si possible, des joints rodés (coniques et sphériques) et en lubrifiant ces joints et l'ensemble des robinets avec de la graisse de silicone. On ne devrait pas employer de bouchons et de tuyaux en caoutchouc dans le montage, parce qu'ils sont at-

taqués par la vapeur chaude d'acide au cours de la distillation et qu'ils absorbent une partie du trichlorure d'arsenic volatilisé (7).

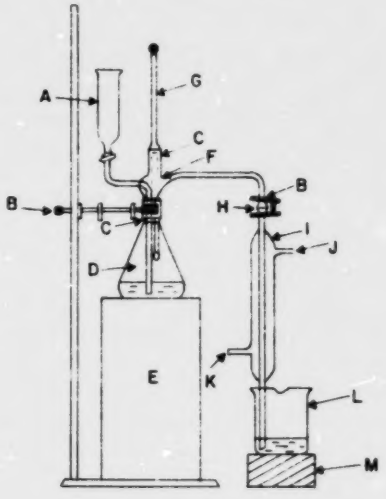

Fig. 1 - Appareillage de distillation de l'arsenic

A - Entonnoir pour l'addition de l'acide (capacité: 100 mL environ)
B - Pince
C - Joint rodé en verre
D - Flacon de distillation (type Erlenmeyer de 300 mL)
E - Élément chauffant
F - Tête de distillation
G - Thermomètre à immersion partielle (intervalle de mesure -20 à +150°C)
H - Joint sphérique
I - Réfrigérant
J - Sortie d'eau
K - Entrée d'eau
L - Bécher collecteur (400 mL)
M - Bloc en bois

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE BROMATE DE POTASSIUM 0,05 à 0,01 N (83,33 et 16,67 x 10^{-4} M). Préparer tel que décrit dans la méthode volumétrique de dosage de l'antimoine par le bromate (p.409).

SOLUTION D'INDICATEUR BORDEAUX, à 0,1 % *m/v*. Conserver dans un flacon compte-gouttes.

SOLUTION DE BROMURE DE POTASSIUM, à 10 % *m/v*.

MÉLANGE DE FUSION CARBONATE DE SODIUM-NITRATE DE POTASSIUM à 50 % en poids chacun.

ACIDE SULFURIQUE, 50 % et 5 % *V/V*.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE BROMATE DE POTASSIUM

Étalonner la solution par titrage du trioxyde d'arsenic pur tel que décrit dans la méthode volumétrique de dosage de l'antimoine par le bromate (p.409). Corriger le résultat obtenu en soustrayant celui de l'essai à blanc qui est réalisé en suivant la même méthode. Déterminer la normalité de la solution de bromate de potassium et calculer les équivalents d'arsenic des deux solutions 0,05 N et 0,01 N (1 mL de solution de bromate de potassium 0,05 N ≡ 1,873 mg d'arsenic; 1 mL de solution 0,01 N ≡ 0,3746 mg d'arsenic).

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, on effectue un essai à blanc parallèlement aux essais avec les prises.

A - Minerais sulfurés ou d'oxydes pauvres et leurs produits de traitement

Placer 0,2-5 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à 100 mg environ d'arsenic dans un Erlenmeyer de distillation sec de 300 mL et ajouter 12 g de pyrosulfate de potassium, 0,5 g d'acide tartrique (Remarque 1) et 15 mL d'acide sulfurique concentré. Chauffer le mélange, d'abord progressivement au-dessus d'une flamme, puis fortement, jusqu'à décomposition complète. Continuer à chauffer de l'acide tartrique complètement oxydé et la majeure partie (mais non la totalité) de l'acide sulfurique en excès chassée (Remarque 2), puis faire tourner le flacon de façon à répartir le produit fondu en une mince couche sur le fond et la partie inférieure du flacon. Laisser refroidir le flacon et son contenu, puis ajouter environ 30 mL d'eau et faire bouillir la solution obtenue pendant 10-15 min, afin de chasser tout l'anhydride sulfureux qu'elle peut renfermer (Remarque 3). Refroidir et, en présence d'une quantité appréciable de matières insolubles (Remarque 4), filtrer la solution dans

un autre flacon de distillation (papier filtre Whatman n° 541), puis laver bien le flacon, le papier et le résidu avec de petites quantités d'acide sulfurique à 5 % (Remarque 5), puis à l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu (Remarque 6). Évaporer de nouveau la solution jusqu'à 30 mL environ, refroidir, puis ajouter 4 ou 5 billes de verre et des portions de 1 g de bromure de potassium (Remarque 7) et de dichlorhydrate d'hydrazine (Remarque 8).

Relier le flacon à la tête de distillation (Figure 1) et faire circuler de l'eau froide dans le réfrigérant. Placer un bécher gradué de 400 mL contenant 100 mL d'eau froide (Remarque 9) sous le réfrigérant et, en utilisant un bloc de bois de dimensions convenables, régler la hauteur du bécher de sorte que l'extrémité inférieure du tube de sortie du réfrigérant plonge sous la surface de l'eau (20 mm environ). Introduire 75 mL d'acide chlorhydrique concentré dans l'entonnoir, ouvrir le robinet et faire couler l'acide dans le flacon de distillation. Laisser le robinet ouvert et porter graduellement le contenu du flacon à ébullition. Continuer à chauffer de sorte que la température des vapeurs reste constante à 105 ± 1°C, sans dépasser cette valeur (Remarque 10), jusqu'à ce que le volume de la solution dans le bécher collecteur ait augmenté de 40 mL environ.

Fermer le robinet de l'entonnoir, introduire 25 mL d'une solution presque bouillante d'acide chlorhydrique concentré dans l'entonnoir et verser lentement l'acide dans le flacon de distillation par petites quantités de 5 mL environ (Remarque 11). Continuer à distiller tel que décrit précédemment, jusqu'à ce que le volume de la solution dans le bécher collecteur ait augmenté de 25 mL environ. Introduire de nouveau 25 mL d'une solution chaude d'acide chlorhydrique concentré, distiller jusqu'à obtenir 25 mL de distillat de plus, puis séparer le réfrigérant de la tête de distillation. Laver la partie intérieure et l'extrémité extérieure du réfrigérant avec un peu d'eau, en récupérant les solutions de lavage dans le bécher collecteur (Remarques 12-14).

Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, 5 mL de solution de bromure de potassium à 10 % et 4 gouttes d'indicateur bordeaux à 0,1 % de distillat, puis, selon la teneur présumée en arsenic, procéder au titrage de l'arsenic tel que décrit dans la méthode volumétrique de dosage de l'antimoine par le bromate (p.409), en utilisant selon le cas l'une ou l'autre des solutions de bromate de potassium, 0,05 N ou 0,01 N. Corriger le résultat obtenu avec la prise en soustrayant la valeur donnée par l'essai à blanc.

B - Minerais sulfurés réfractaires ou d'oxydes riches et leurs produits de traitement

Placer 0,2-2 g d'échantillon en poudre dans un creuset en nickel de 50 mL, puis ajouter un excès de masse 4 fois plus grand du mélange carbonate de sodium à 50 %-nitrate de potassium à 50 % (Remarque 15). Bien mélanger et couvrir le mélange de 1 g supplémentaires du mélange de fusion. Placer un couvercle en nickel sur le creuset, chauffer graduellement son contenu au-dessus d'une flamme basse (Remarque 16), puis faire fondre avec un chalumeau et maintenir le produit fondu au rouge pendant quelques minutes, afin de s'assurer de la décomposition complète de la prise (Remarque 17). Refroidir, placer le creuset et son couvercle dans un bécher de 400 mL et ajouter environ 100 mL d'eau. Chauffer à feu doux pour désagréger le produit fondu puis enlever le creuset et son couvercle après les avoir bien lavés à l'eau chaude. Neutraliser la solution de façon approximative avec de l'acide sulfurique à 50 %, ajouter 15 mL d'acide en excès, puis évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau, puis évaporer de nouveau la solution aux fumées, afin de s'assurer de l'élimination complète de l'acide nitrique. Refroidir, ajouter 25 mL d'eau environ, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles et, en présence d'une quantité appréciable de matières insolubles, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) dans un flacon de distillation de 300 mL. Bien laver le bécher, le papier et le résidu avec de petites quantités d'acide sulfurique à 5 % (Remarque 5), puis à l'eau chaude, et jeter le papier et le résidu (Remarque 6).

Évaporer la solution à environ 30 mL puis ajouter 2 g de sulfite de sodium par petites frac-

tions. Faire bouillir fortement la solution pendant quelques minutes, puis l'évaporer à environ 20 mL. Refroidir, rincer les parois du flacon avec de l'eau, et évaporer de nouveau à 20 mL, afin d'assurer l'élimination complète de l'anhydride sulfureux (Remarque 3). Diluer la solution à environ 30 mL avec de l'eau, ajouter 4 ou 5 billes de verres et des portions de 1 g de bromure de potassium et de dichlorhydrate d'hydrazine, puis procéder à la distillation et au titrage de l'arsenic tel que décrit précédemment.

REMARQUES

1. Au lieu de l'acide tartrique, on peut utiliser un petit morceau de papier filtre (environ le huitième d'un papier de 9 cm) ou mieux encore de la pâte à papier sèche, pour réduire l'arsenic et l'antimoine, s'il y a lieu, à l'état trivalent au cours de la décomposition de la prise.
2. Il peut se produire une perte d'arsenic si le dégagement des fumées de la solution de prise est trop violent à ce stade (1). Si, par inadvertance, la totalité de l'acide sulfurique de la solution a été éliminée, ajouter 3-4 mL d'acide concentré, évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique, puis procéder tel que décrit.
3. L'élimination incomplète de l'anhydride sulfureux donnera lieu à des résultats élevés dans le dosage de l'arsenic, parce que l'anhydride sulfureux est co-distillé et est, par la suite, titré par la solution de bromate de potassium (9).
4. Les grandes quantités de matières insolubles dans l'acide devraient être éliminées par filtration à ce stade, pour éviter des "soubresauts" au cours de la distillation. Le soufre libre (globules jaunes) qui n'a pas été complètement détruit au cours de la décomposition de la prise, devrait aussi être éliminé par filtration. On obtiendra des résultats élevés dans le dosage de l'arsenic s'il se forme des composé sulfurés volatiles (anhydride sulfureux par exemple) (Remarque 3) au cours de la distillation.
5. La teneur totale de la solution en acide sulfurique ne devrait pas excéder 10 mL environ à ce stade (1,7,9).
6. Si l'on doit doser l'antimoine de la solution qui subsiste dans le flacon de distillation après séparation de l'arsenic par distillation sous forme de trichlorure (Remarque 13), la totalité du résidu insoluble dans l'acide devrait être transférée sur le papier filtre et conservée pour le dosage de l'antimoine, en présence d'une quantité appréciable du résidu, ou si le résidu contient du sulfate de plomb.
7. La présence de bromure de potassium dans la solution au cours de la distillation facilite la réduction de l'arsenic (10) et diminue probablement le temps nécessaire à la distillation complète de l'arsenic (2).
8. On peut aussi utiliser du sulfate d'hydrazine pour réduire l'arsenic à l'état trivalent. Avec ce réducteur cependant, il faut veiller à ce que le contenu du flacon ne s'évapore à sec ou presqu'à sec au cours de la distillation, car le sulfate d'hydrazine se décomposerait alors pour donner de l'anhydrine sulfureux qui serait par la suite titré par le bromate de potassium (Remarque 3) (2).
9. Si l'échantillon contient une quantité appréciable d'arsenic, on devrait refroidir la solution du bécher collecteur dans un bain de glace au cours de la distillation pour éviter une absorption incomplète du trichlorure d'arsenic (9).
10. Si la température de la vapeur dépasse 107°C, le trichlorure d'antimoine distillera simultanément dans une certaine mesure. On peut mesurer la température de la solution contenue dans le flacon de distillation au lieu de celle de la vapeur. Avec cette technique, la température ne doit pas dépasser 111-112°C (1,7,9).
11. On recommande à ce stade d'ajouter lentement une solution chaude d'acide chlorhydrique. Si on ajoute trop rapidement de l'acide froid, le distillat peut "refluer" dans le réfrigérant en raison de la baisse de tempé-

rature de la solution du flacon de distillation.

12. Si l'échantillon contient beaucoup plus d'antimoine que l'arsenic, une certaine quantité d'antimoine (quelques dixièmes de mg) se retrouvera dans le distillat (7,9) et entraînera des résultats élevés dans le dosage de l'arsenic. On obtiendra par la suite de faibles résultats dans l'analyse de l'antimoine, s'il doit être dosé dans la solution qui subsiste dans le flacon à distiller après la distillation de l'arsenic (Remarque 13). Pour une analyse exacte, on peut séparer d'avec l'arsenic le trichlorure d'antimoine qui distille en même temps, en effectuant comme suit une seconde distillation:

    Transvaser le distillat dans un autre flacon de distillation, laver deux fois le bécher collecteur avec 5 mL d'acide chlorhydrique concentré, et verser les solutions de lavage dans le flacon. Ajouter 4 ou 5 billes de verre et des portions de 1 g de bromure de potassium et le di-chlorhydrate d'hydrazine, puis, en supprimant l'addition initiale des 75 mL d'acide chlorhydrique concentré, distiller de nouveau jusqu'à ce que le volume de la solution du bécher collecteur ait augmenté de 100 mL environ. Introduire 75 mL d'une solution chaude d'acide chlorhydrique concentré dans l'entonnoir et, lentement, par petites quantités de 10 mL environ, introduire l'acide dans le flacon de distillation. Distiller jusqu'à l'obtention d'environ 50 mL de distillat additionnel. Continuer à distiller tel que décrit en ajoutant deux nouvelles fractions de 25 mL de solution chaude d'acide chlorhydrique concentré, puis procéder au titrage de l'arsenic tel que décrit.

13. La solution qui subsiste dans le flacon de distillation (ou les deux solutions, si on effectue une double distillation de l'arsenic) (Remarque 12) peut être utilisée pour le dosage de l'antimoine par la méthode volumétrique au bromate (Mode opératoire B, p.411)

14. À ce stade, on peut également titrer l'arsenic (III) à l'aide d'une solution étalon d'iode, en utilisant une solution d'amidon comme indicateur interne, après la neutralisation du distillat par une solution d'hydroxyde de sodium, une légère acidification de la solution avec de l'acide chlorhydrique et l'addition de bicarbonate de sodium solide (1,2,7,9).

    Une autre façon de procéder, avec des teneurs en arsenic d'environ 0,0002 à 3,5 % consiste à effectuer le dosage par spectrophotométrie en utilisant la méthode au bleu de molybdène (p.126) après avoir dilué le distillat à un volume défini avec de l'eau.

15. Si l'on doit déposer l'antimoine dans la solution qui subsiste après la distillation du triachlorure d'arsenic, on devrait employer du carbonate de potassium dans le mélange de fusion, car les sels d'antimoine à base de potassium sont beaucoup plus solubles que les sels à base de sodium (9,11). Une autre possibilité avec les prises réfractaires consiste en une fusion avec du peroxyde de sodium ou avec un mélange à 50 % en poids de peroxyde de sodium et de carbonate de sodium ou de potassium, suivie d'une digestion du produit fondu dans l'eau, d'une acidification de la solution avec de l'acide sulfurique tel que décrit, puis d'une évaporation de solution aux fumées d'anhydride sulfurique afin d'en chasser le peroxyde d'hydrogène.

16. Afin d'éviter une perte possible d'arsenic par volatilisation, le chauffage initial devrait être graduel pour permettre aux sels mixtes de fondre et de pénétrer dans le mélange avant la décomposition complète de la prise (2).

17. Il peut être nécessaire de prolonger le chauffage pour décomposer certains minerais oxydés, en particulier ceux qui contiennent du plomb (2).

CALCULS

Équivalent en arsenic (mg/mL) de la solution de bromate de potassium 0,05 N ($As_{EQ\ 0,05}$)

$= N \times \frac{1}{2} \times 74,92$

où:

N = normalité de la solution de bromate de potassium 0,01 N ($As_{EQ\ 0,01}$)

$= As_{EQ\ 0,05} \times \frac{1}{5}$

$$\% As = \frac{(V_S - V_B) \times As_{EQ\ 0,05\ ou\ 0,01}}{\text{masse de la prise}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de la solution de bromate de potassium (0,05 ou 0,01 N) requis par la solution de prise

V_B = volume (mL) de la solution de bromate de potassium (0,05 ou 0,01 N) requis par le blanc

$\% As_2O_3 = 1,320 \times \% As$

$\% As_2O_5 = 1,534 \times \% As$

AUTRES APPLICATIONS

On peut utiliser le mode opératoire A pour doser l'arsenic dans les métaux d'apport à base de plomb ou d'étain, ainsi que dans divers métaux et alliages (1,12).

RÉFÉRENCES

1. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:106-111, 114-116, 128-133; 1962.

2. Ingles, J.C. "Manual of analytical methods for the uranium concentrating plant" (Part III); Mines Branch Monograph 866; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; Method As-1; 1958.

3. Kew, D.J., Amos, M.D. et Greaves, M.C. "The bromate titration of tervalent arsenic"; Analyst 77:488-489; 1952.

4. Smith, G.F. et May, R.L. "Use of bromate in volumetric analysis"; Ing Eng Chem Anal Ed 13:460-461; 1941.

5. Kolthoff, I.M. et Belcher, R. "Volumetric analysis"; New York, Interscience: III:506-507; 1957.

6. Reference 5 ci-dessus; pp. 513, 518-519, 521, 523.

7. Scherrer, J.A. "Distillation and separation of arsenic, antimony and tin"; J Res Natl Bur Stand 16:253-259; 1936.

8. Rodden, C.J. "Colorimetric determination of arsenic in ferrous and nonferrous alloys"; ibid. 24:7-11; 1940.

9. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 70-73, 259-262; 268-269; 1953.

10. Sandell, E.B. "Colorimetric determination of traces of metals" (3rd ed); New York, Interscience; 278; 1959.

11. Lingane, J.J. "Analytical chemistry of selected metallic elements"; New York, Reinhold: 18-23; 1966.

12. American Society for Testing and Materials. "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal-bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E46-66:263-264 E57-60:380-381; 1971.

DOSAGE DU CALCIUM DANS LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS RÉFRACTAIRES ET SOLUBLES DANS LES ACIDES, LES ROCHES CARBONATÉES, L'ARGILE, LE SCHISTE ARGILEUX, LES MINERAIS DE FER, DE CHROME, DE TITANE, DE MOLYBDÈNE, DE SULFURES ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR LA MÉTHODE À L'OXALATE ET TITRAGE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

PRINCIPE

Après la séparation de l'aluminium par précipitation à l'hydroxyde d'ammonium selon l'analyse classique des silicates, ou par précipitation à la 8-hydroxyquinoléine, le calcium est précipité sous forme d'oxalate dans un milieu d'hydroxyde d'ammonium dilué. Le précipité est dissous dans de l'acide sulfurique dilué, et on dose le calcium par titrage de l'ion oxalate libéré avec du permanganate de potassium dans un milieu d'acide sulfurique (1) à environ 0,6 M, selon la réaction:

$$2KMnO_4 + 5CaC_2O_4 \cdot H_2O + 8H_2SO_4 \rightarrow 5CaSO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 13H_2O + 13H_2O + 10CO_2.$$

GÉNÉRALITÉS

Après la séparation de l'aluminium ou des oxydes mixtes hydratés (R_2O_3) par double précipitation à l'hydroxyde d'ammonium tel que décrit dans la méthode gravimétrique à l'hydroxyde d'ammonium (modes opératoires A à D, p.307, Remarque 15) et la méthode gravimétrique à la 8-hydroxyquinoléine (modes opératoires A et B, p 316 et 318 , Remarque 16) pour le dosage de l'aluminium, on acidifie les filtrats et solutions de lavage combinés par de l'acide chlorhydrique. On précipite, s'il y a lieu, les éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic sous forme de sulfures dans un milieu d'acide chlorhydrique dilué, puis on les sépare du calcium par filtration. On sépare ensuite le manganèse du calcium en le précipitant sous forme de dioxyde dans un milieu ammoniacal. On précipite enfin le calcium du filtrat obtenu sous forme d'oxalate dans un milieu ammoniacal dilué et, par filtration, on le sépare du magnésium et de divers autres éléments. Après reprécipitation du calcium pour éliminer les éléments occlus, on dissout le précipité dans l'acide sulfurique dilué. On titre l'oxalate dans la solution obtenue avec une solution de permanganate de potassium.

INTERFÉRENCES

À l'exception du magnésium et du manganèse, et peut-être du chrome (VI), du vanadium (V) et des éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic, selon les traitements antérieurs subis par la solution de prise, la majorité des éléments qui peuvent interférer durant la précipitation du calcium en formant des oxydes hydratés insolubles auront été au préalable séparés du calcium par au moins une des techniques de séparation (électrolyse sur cathode de mercure, extraction au chloroforme des cupferrates, et précipitations par le sulfure d'hydrogène et l'hydroxyde d'ammonium) décrites dans les méthodes gravimétrique de dosage de l'aluminium.

L'interférence due aux cabonates et aux phosphates donne lieu à de faibles résultats dans le dosage du calcium, en raison de la formation de composés de calcium insolubles au cours de la séparation à l'hydroxyde d'ammonium de l'aluminium et des autres oxydes hydratés. On évite l'interférence due à ces trois types de composés respectivement en utilisant de l'hydroxyde d'ammonium exempt de carbonates pour la précipitation, en coprécipitant le phosphate, si nécessaire, sous forme de phosphate ferrique en présence d'un excès de fer (III). On élimine l'interférence due aux fluorures par évaporation de la solution de prise aux fumées d'anhydride sulfurique (2). On supprime l'interférence due aux éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic qui subsistent dans le filtrat résultant de la séparation à l'hydroxyde d'ammonium, en séparant ces éléments d'avec le calcium par précipitation sous forme de sulfures.

La présence de strontium entraîne des résultats élevés dans le dosage du calcium, car le strontium précipite en même temps que le cal-

cium sous forme d'oxalate (1,2). Les terres rares précipitent également sous forme d'oxalates en milieu ammoniacal dilué, mais elles n'interfèrent pas, car elles sont précipitées sous forme d'oxydes hydratés et sont séparées du calcium au cours de la séparation à l'hydroxyde d'ammonium (2).

Le magnésium, le manganèse et le baryum interfèrent, car ils forment des oxalates qui se trouvent partiellement occlus par le précipité d'oxalate de calcium (1-3). Le magnésium forme un complexe d'oxalate fort en milieu ammoniacal et, à moins d'un excès d'oxalate d'ammonium durant la précipitation initiale du calcium, il peut interférer en se combinant avec ou en réduisant l'excès d'oxalate nécessaire à la précipitation complète du calcium. On supprime l'interférence due à une quantité modérée de magnésium (inférieure ou à peu près égale à la teneur en calcium) en précipitant initialement le calcium en présence d'un excès considérable d'oxalate d'ammonium et en précipitant une nouvelle fois. On peut réduire l'interférence due à une quantité de magnésium légèrement supérieure à la teneur en calcium en procédant à une troisième précipitation (2). La méthode ne s'applique plus si l'échantillon contient une faible quantité de calcium et une quantité de magnésium excessivement grande (2).

On sépare le manganèse du calcium en l'oxydant à l'état de dioxyde avec du persulfate d'ammonium dans un milieu faiblement acide, puis en occluant le dioxyde par l'oxyde de zirconium hydraté dans un milieu faiblement ammoniacal (1,4). Si l'on emploie de l'acide sulfurique à un stade quelconque avant la séparation de l'aluminium et des autres oxydes hydratés par l'hydroxyde d'ammonium, le baryum sera absent du filtrat utilisé pour le dosage du calcium, car il aura précipité sous forme de sulfate insoluble et aura ensuite été éliminé par filtration. On élimine l'interférence due au baryum (5 Mg environ ou moins), et due au vanadium, au chrome, au sodium, au potassium et au lithium, qui sont partiellement occlus par le précipité, par une nouvelle précipitation du calcium.

La présence de grandes quantités de sulfates peut provoquer de faibles résultats dans le dosage du calcium en raison de l'occlusion du sulfate de calcium (1,3), mais des quantités modérées ne faussent pas considérablement le résultat (4). L'élimination incomplète de l'excès d'oxalate d'ammonium contenu dans le précipité de calcium conduira à des concentrations élevées de calcium.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons qui contiennent environ 0,5 % ou plus de calcium.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE PERMANGANATE DE POTASSIUM 0,1 N (0,02 M). Dissoudre 3,1606 g de permanganate de potassium dans 1 L d'eau fraîchement bouillie et refroidie, puis laisser reposer la solution pendant plusieurs jours. Filtrer la solution, sans lavage, sur de la laine de verre ou dans un creuset en verre fritté à pores fins, pour enlever le dioxyde de manganèse. Conserver dans un flacon sombre muni d'un bouchon de verre (Remarque 1).

SOLUTION DE ZIRCONIUM à 1,4 % *m/V*. Dissoudre 10 g de chlorure de zirconyle octonydraté [$ZrOCl_2.8H_2O$] dans environ 80 mL d'eau contenant 2 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis laisser la solution reposer jusqu'au lendemain. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 42) dans un flacon volumétrique de 200 mL, diluer au trait de jauge avec de l'eau et mélanger.

SOLUTION D'OXALATE D'AMMONIUM à 6 % *m/V*. (Solution fraîchement préparée). Chauffer à 70-80°C et filtrer avant usage.

SOLUTION DE NITRATE D'ARGENT à 1 % *m/V*. Dissoudre 1 g de nitrate d'argent dans de l'eau, ajouter 5-10 gouttes d'acide nitrique concentré et diluer à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'INDICATEUR MÉTHYLE ORANGE, à 0,02 % *m/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 50 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 % et 5 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 10 % *V/V*.

SULFURE D'HYDROGÈNE GAZEUX (cylindre).

SOLUTION DE LAVAGE AU SULFURE D'HYDROGÈNE. Acide chlorhydrique à 1 % saturé de sulfure d'hydrogène.

SOLUTION AU NITRATE D'AMMONIUM à 2 % *m/V*.

SOLUTION À L'OXALATE D'AMMONIUM à 0,1 % *m/V*.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM

Placer 0,3000 g d'oxalate de sodium pur (séché à 105°C pendant 1-2 heures) dans un Erlenmeyer de 300 mL contenant 50 mL d'acide sulfurique à 10 % et d'environ 100 mL d'eau (bouillie au préalable pendant 10 min et refroidie à la température ambiante). Faire tourner le flacon jusqu'à dissolution de l'oxalate. Chauffer la solution obtenue à 70-80°C et titrer lentement (Remarque 2) avec la solution étalon de permanganate de potassium, jusqu'à l'apparition d'une faible teinte rosée qui persiste pendant 30 s environ (Remarque 3). Corriger le résultat obtenu en soustrayant celui de l'essai à blanc effectué en suivant la même méthode (Remarque 4). Déterminer la normalité de la solution de permanganate de potassium et calculer l'équivalent de calcium (mg/mL) (1 mL de solution de permanganate de potassium 0,1 N ≡ 2,004 mg de calcium).

MODE OPÉRATOIRE

Après la séparation de l'aluminium ou des oxydes mixtes hydratés (R_2O_3) par précipitation avec l'hydroxyde d'ammonium (Remarque 5) tel que décrit dans les modes opératoires A à D (p.307, Remarque 15) de la méthode gravimétrique à l'hydroxyde d'ammonium et dans les modes opératoires A et B (p.316 et 318, Remarque 16) du dosage de l'aluminium par la méthode gravimétrique à la 8-hydroxyquinoléine, neutraliser les filtrats et les solutions de lavage combinés après la double séparation à l'hydroxyde d'ammonium avec l'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 4 ou 5 gouttes en excès et, si nécessaire, évaporer la solution à 400 mL environ.

Si la prise contient plus de 100 mg de calcium environ, transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 500 mL, diluer au volume avec de l'eau (Remarque 6). Prélever une partie aliquote convenable (jusqu'à 200 mL) contenant environ 40-60 mg de calcium dans un bécher de 600 mL (Remarque 7).

Évaporer la solution initiale ou, si nécessaire, la partie aliquote (Remarque 6) à environ 150 mL. Ajouter 60 mL d'acide nitrique concentré et 20 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et chauffer à feu doux jusqu'à ce que cesse la réaction violente. Enlever le couvercle et évaporer la solution à environ 100 mL. Ajouter 30 mL d'acide nitrique concentré et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et chauffer de nouveau la solution jusqu'à la fin de la réaction. Enlever le couvercle, rincer les parois intérieures du bécher avec de l'eau, puis évaporer soigneusement la solution à sec (Remarque 9). Ajouter au résidu 8 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 100 mL d'eau, puis chauffer à feu doux, jusqu'à ce que la solution devienne limpide.

Si les éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic n'ont pas été éliminés au préalable par précipitation au sulfure d'hydrogène ou si on n'a pas procédé à la séparation sur cathode de mercure (Remarque 10), diluer la solution à environ 200 mL avec de l'eau, puis porter à ébullition. Faire barboter du sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 30 min environ, puis filtrer (papier filtre Whatman n° 32) dans un bécher de 600 mL. Bien laver le bécher, le papier et le précipité avec la solution de lavage au sulfure d'hydrogène. Jeter le papier et le précipité. Faire bouillir le filtrat pour chasser le sulfure d'hydrogène et l'évaporer à environ 100 mL. Si nécessaire, filtrer la solution pour éliminer le soufre coagulé et évaporer de nouveau à 100 mL.

Ajouter 1 mL de la solution de zirconium à 1,4 % et environ 0,1 g de pâte à papier sèche à la solution initiale de prise dans l'acide chlorhydrique ou à la solution initiale de prise dans l'acide chlorhydrique ou à la solution obtenue après la séparation au sulfure d'hydrogène. En utilisant un papier indicateur universel, ajouter

de l'hydroxyde d'ammonium concentré goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne légèrement ammoniacale, puis ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à 50 % jusqu'à ce que la solution soit juste acide (Remarques 11 et 12). Ajouter 1 g de persulfate d'ammonium, agiter pour dissoudre, puis chauffer la solution au bain-marie pendant 20 min. Ajouter 1 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré, chauffer la solution 5 min de plus, puis filtrer immédiatement (papier filtre Whatman n° 541) dans un bécher de 600 mL. Laver 3 fois le bécher avec la solution chaude de nitrate d'ammonium à 2 %, puis laver 10 fois le papier et le précipité avec la même solution (Remarque 13). Jeter le papier et le précipité. Faire bouillir le filtrat vigoureusement pour décomposer le persulfate d'ammonium en excès, puis diluer la solution à 200 mL environ avec de l'eau.

Ajouter à la solution obtenue 5 mL d'acide chlorhydrique concentré, quelques gouttes de solution de méthyle orange à 0,02 % et 50 mL de solution chaude, filtrée, d'oxalate d'ammonium à 6 %. Porter la solution au voisinage du point d'ébullition et, tout en agitant vigoureusement, ajouter lentement l'hydroxyde d'ammonium à 50 %, goutte à goutte, jusqu'au point de virage de l'indicateur. Ajouter environ 1 mL en excès, agiter, puis porter de nouveau la solution au voisinage du point d'ébullition (Remarque 14). Laisser ensuite reposer la solution à la température ambiante pendant 2-3 heures (Remarque 15). Filtrer la solution surnageante (papier filtre Whatman n° 40 de 9 cm) dans un bécher de 800 mL et garder le plus de précipité possible dans le bécher initial. Laver 3 ou 4 fois le précipité dans le bécher par décantation avec la solution froide d'oxalate d'ammonium à 0,1 %. Filtrer les solutions de lavage sur le papier, puis laver 3 ou 4 fois le papier avec la solution d'oxalate d'ammonium.

Rincer les parois intérieures du bécher qui contient le précipité d'oxalate de calcium avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 %, ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré et porter la solution à ébullition pour dissoudre le précipité. Placer un bécher de 250 mL sous l'entonnoir et verser la solution chaude dans le papier filtre. Rincer bien le bécher avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 % et verser les solutions de lavage dans le papier. Bien laver le papier, le pli intérieur compris, avec la solution chaude d'acide, puis enlever et jeter le papier; rincer une fois ou deux l'entonnoir avec la solution d'acide.

Diluer la solution obtenue à environ 125 mL avec de l'eau, puis ajouter quelques gouttes de solution de méthyle orange à 0,02 % et 10 mL de solution chaude d'oxalate d'ammonium à 6 % préalablement filtrée. Précipiter de nouveau le calcium tel que décrit précédemment et laisser reposer la solution pendant au moins 4 heures ou, mieux encore, jusqu'au lendemain (Remarques 16 et 17). Filtrer la solution sous vide dans un creuset filtrant en verre fritté à pores fins (Remarque 18) en transférant la masse du précipité dans le creuset et en recueillant le filtrat dans un Erlenmeyer de filtration de 500 mL. Bien rincer le bécher avec de petites quantités d'eau froide, verser les solutions de lavage dans le creuset, puis rincer le creuset et le précipité avec de petites quantités d'eau froide, jusqu'à ce que le précipité soit débarrassé de l'oxalate d'ammonium en excès et du chlorure d'ammonium (Remarques 19 et 20).

Placer un Erlenmeyer de filtration de 300 mL sous le creuset, laver la paroi intérieure du bécher qui contenait le précipité avec 50 mL de solution chaude d'acide sulfurique à 10 %, puis lentement, par petites quantités, verser la solution chaude dans le creuset pour dissoudre le précipité. Laver 3 ou 4 fois le bécher à l'eau chaude, verser les solutions de lavage dans le creuset, puis laver deux fois le creuset à l'eau chaude. Diluer la solution obtenue à environ 150 mL avec de l'eau, chauffer à 70-80°C et procéder au titrage de l'oxalate tel que décrit précédemment (Remarques 21 et 22). Corriger le résultat obtenu pour la solution de prise en soustrayant celui de l'essai à blanc effectué parallèlement (Remarque 4).

REMARQUES

1. On ne devrait pas mettre les solutions de permanganate de potassium en contact avec des

matériaux réducteurs (papier filtre ou caoutchouc par exemple); on devrait les conserver à l'obscurité et les protéger contre l'évaporation et l'exposition aux vapeurs réductrices ou à la poussière. Si des traces de dioxyde de manganèse se déposent dans la solution au repos, on devrait la filtrer et l'étalonner de nouveau.

2. La réaction entre l'ion oxalate et le permanganate de potassium est lente au début du titrage, mais dès la formation d'une certaine quantité d'ions manganèse, elle devient pratiquement instantanée, de sorte qu'on peut alors ajouter la solution de permanganate plus rapidement. Si la température de la solution baisse à moins de 60°C avant le point de virage, on devrait la chauffer de nouveau à 70-80°C avant la fin du titrage (1).
3. Une masse de 0,3000 g d'oxalate de sodium exige 44,77 mL de solution de permanganate de potassium 0,1 N. La dernière fraction de 0,5-1 mL devrait être ajoutée soigneusement, goutte à goutte, et chaque goutte devrait être complètement réduite (c'est-à-dire décolorée) avant l'addition de la suivante.
4. La correction de l'essai à blanc équivaut en général à 0,03-0,05 mL de solution de permanganate de potassium 0,1 N.
5. On devrait de préférence utiliser les méthodes appropriées d'absorption atomique pour le dosage (de teneurs de calcium de 1 % ou moins) dans les roches et minéraux silicatés, solubles dans les acides, dans l'argile, le schiste argileux, et les minerais et concentrés de fer. Ces méthodes ont été décrites pour chaque type d'échantillons (p. 3 et 7). On peut doser de petites quantités de calcium dans les minerais de chrome, de titane, de molybdène, de sulfures, et de fer, ainsi que dans leurs produits de traitement, par l'absorption atomique, après décomposition de la prise (en employant une nouvelle fraction d'échantillon) et séparation des éléments de la matrice par électrolyse sur cathode de mercure et extraction des cupferrates au chloroforme, d'après la technique de dosage de l'aluminium décrite dans la méthode gravimétrique à la 8-hydroxyquinoléine (p.314). On devrait ensuite évaporer à sec la solution obtenue pour éliminer l'acide sulfurique ou l'acide perchlorique en excès, puis dissoudre le résidu dans l'eau ou un acide dilué convenable. Dans chacune de ces méthodes, on peut également utiliser les solutions obtenues pour le dosage du magnésium par absorption atomique.
6. En général, il n'est nécessaire de diluer le filtrat que pour les solutions obtenues avec le calcaire ou la dolomie.
7. Si l'on prélève une petite partie aliquote (50 mL par exemple) de la solution de prise, il n'est pas nécessaire de procéder au traitement subséquent de la solution par les acides nitrique et chlorhydrique pour éliminer les sels d'ammonium. Dans ce cas, ajouter 8 mL d'acide chlorhydrique concentré, diluer à 100 mL avec de l'eau, puis procéder tel que décrit à la séparation par le sulfure d'hydrogène, si nécessaire (Remarque 10), ou à la séparation du manganèse.
8. Si l'on prélève une partie aliquote de solution, il suffit d'utiliser environ la moitié des quantités d'acide nitrique et d'acide chlornydrique recommandées pour détruire les sels d'ammonium en excès.
9. Il faut effectuer l'évaporation avec beaucoup de soins afin d'éviter les "soubresauts" qui entraînent une perte, en particulier lorsque la solution contient de grandes quantités de sels de sodium par suite de la fusion initiale de la prise ou des matières insolubles dans l'acide avec du carbonate de sodium.
10. Il peut être nécessaire de séparer les éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic en les précipitant au sulfure d'hydrogène dans les filtrats obtenus après les étapes de séparation à l'hydroxyde d'ammonium des modes opératoires B, C et D du dosage de l'aluminium par la méthode gravimétrique à l'hydroxyde d'ammonium (p.308, Remarque 7, p.309). On devrait réaliser également cette séparation avec les filtrats obtenus selon le mode opératoire B du dosage de

l'aluminium par la méthode gravimétrique à la 8-hydroxyquinoléine (p.318), et aussi avec celui qu'on obtient selon le mode opératoire A (p.316), si le fer est séparé (cf. Remarque 7, p.319) par extraction à la méthylisobutylcétone de son chlorocomplexe plutôt que par électrolyse sur cathode de mercure.

11. La filtration d'une solution contenant du dioxyde de manganèse hydraté colloïdal est lente, et la séparation du manganèse est d'habitude incomplète parce que le précipité passe en général à travers le papier filtre. La séparation du manganèse par occlusion par l'oxyde de zirconium hydraté, facilite la filtration rapide du précipité et la séparation complète du manganèse. L'addition de pâte à papier à la solution l'empêche de "canaliser" au cours du lavage subséquent du précipité (4).

12. Le magnésium, mais non le calcium, est occlus de façon appréciable par le dioxyde de manganèse hydraté (Remarque 13). On minimise le degré d'occlusion du magnésium en précipitant le manganèse sous forme de dioxyde en solution acide, mais la précipitation du manganèse est alors incomplète. Le meilleur mode de séparation du manganèse consiste à commencer la précipitation en solution acide, puis à chauffer la solution, à la rendre ammoniacale et à la chauffer de nouveau (4).

13. Si la prise contient plus de 10-15 mg environ de manganèse et particulièrement si on doit doser le magnésium du filtrat qui subsiste après séparation du calcium sous forme d'oxalate (Remarques 12 et 20), on devrait dissoudre le précipité et reprécipiter le manganèse comme suit (1,4).

    Dissoudre le précipité dans une solution chaude d'acide chlorhydrique à 50 % contenant quelques mg de sulfite de sodium, diluer la solution à 100 mL avec de l'eau et précipiter de nouveau le manganèse tel que décrit. Recueillir le filtrat et les solutions de lavage dans le bécher qui contient le filtrat initial, évaporer la solution à 200 mL environ, puis procéder tel que décrit.

14. On ne devrait pas faire bouillir la solution ni l'agiter, et on devrait éviter de râcler le fond du bécher à ce stade, particulièrement en présence d'une grande quantité de magnésium. On réduit le degré du magnésium en ajoutant à la solution un grand excès d'oxalate d'ammonium pour préparer une solution sursaturée en oxalate de magnésium. Cette sursaturation diminue lorsqu'on fait bouillir, qu'on agite ou qu'on râcle le bécher, et en présence d'une quantité considérable de magnésium, une certaine quantité d'oxalate de magnésium peut précipiter dans la solution au repos. On devrait éviter cette post-précipitation du magnésium, car même une troisième précipitation du calcium sous forme d'oxalate peut être insuffisante pour éliminer du précipité tout le magnésium occlus (1,3).

15. Si la prise ne contient que quelques mg de calcium, le précipité peut n'apparaître qu'après que la solution ait été chauffée pendant plusieurs minutes. On ne devrait conclure à l'absence de calcium qu'après avoir laissé reposer la solution pendant la durée recommandée (1).

16. Si la prise contient plus de magnésium que de calcium (certaines dolomies par exemple), ou plus de 5 mg environ de baryum, on devrait filtrer la solution et laver le précipité tel que décrit antérieurement, puis dissoudre de nouveau le précipité, et précipiter une nouvelle fois le calcium tel que décrit, afin de s'assurer de l'élimination complète du magnésium et du baryum occlus (2). Si l'on doit doser le magnésium dans le filtrat qui subsiste après séparation du calcium (Remarques 20), recueillir le filtrat obtenu et les solutions de lavage dans le bécher contenant le filtrat initial.

17. À ce stade, on peut, si on le désire, doser le calcium sous forme d'oxyde par gravimétrie de la façon suivante (1,2):

    Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40 de 9 cm) dans le bécher qui contient le filtrat initial (Remarque 20), et transférer complètement le précipité sur

le papier filtre. Laver 10 fois le papier et le précipité avec une solution froide d'oxalate d'ammonium à 0,1 % (pas à l'eau froide). Placer le papier dans un creuset taré de 30 mL en platine et couvrir en partie le creuset d'un couvercle de platine. Placer l'ensemble dans un four à moufle d'abord froid, brûler le papier à basse température, puis calciner à 1 200°C environ pendant 10-15 minutes. Enlever le couvercle pendant un moment afin de permettre le dégagement du gaz carbonique emprisonné, placer le creuset couvert dans un dessicateur contenant de l'acide sulfurique ou du pentoxyde de phosphore (et non du chlorure de calcium), puis peser dès que le creuset s'est refroidi.

L'oxyde de calcium étant hydroscopique, la masse du résidu calciné peut augmenter de façon appréciable si ce résidu séjourne trop longtemps dans le dessicateur. Dans un creuset bien couvert, la masse n'augmente pas après une exposition de 1 minute au maximum dans les conditions atmosphériques ordinaires. Cependant, afin d'éviter une erreur possible résultant de l'absorption d'eau, la première pesée ne devrait être que préliminaire et devrait être suivie d'une brève nouvelle calcination et d'une deuxième pesée rapide, effectuée après avoir réglé au préalable la balance à la valeur approximative correspondant à la somme des masses du creuset et du résidu (1).

On a alors:

$$\% \text{ CaO} = \frac{\text{masse du précipité calciné (g)}}{S} \times 100$$

où:

S = masse (g) de prise contenue dans la solution ou dans la partie aliquote prélevée

Le résidu obtenu devrait être blanc. Une teinte jaune, brun clair ou verte indique la présence de manganèse, un blanc grisâtre dénote la présence du platine. Si la séparation au sulfure d'hydrogène et la séparation du manganèse ont été effectuées tel que décrit, ces substances devraient être absentes Si la prise contient du strontium, le résidu sera contaminé par l'oxyde de strontium. On peut facilement corriger l'erreur due au strontium en dissolvant le résidu dans l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, en diluant la solution à un volume donné avec de l'eau, puis en déterminant la teneur en strontium par absorption atomique. On peut alors convertir la quantité de strontium obtenue en masse d'oxyde de strontium qui sera retranchée de la masse du résidu:

SrO (g) = 1,183 x Sr (g)

18. On peut aussi utiliser du papier filtre pour la filtration finale du précipité, mais il faut éviter l'oxydation des fibres de papier par le permanganate de potassium au cours du titrage en procédant tel que décrit à la Remarque 21 (1,2).

19. Il est difficile de déterminer le moment où le précipité est débarrassé complètement de l'oxalate d'ammonium en excès, mais on peut en obtenir une évaluation raisonnable en vérifiant l'absence de l'ion chlorure à l'aide d'une solution de nitrate d'argent (3). L'élimination de l'ion chlorure est complète lorsque l'addition de quelques gouttes de solution de nitrate d'argent à 1 % à une petite fraction des dernières solutions de lavage donne une solution limpide ou seulement une très faible opalescence. L'oxalate de calcium étant légèrement soluble dans l'eau, on devrait éviter de laver excessivement le précipité.

20. Après avoir versé le filtrat et les solutions de lavage dans le bécher qui contient le filtrat initial et les solutions de lavage initiales, on peut utiliser la solution combinée pour doser le magnésium par la méthode gravimétrique au pyrophosphate (p.344).

21. Si l'on utilise un papier filtre pour la seconde filtration, on devrait procéder comme suit (1):

Enlever le papier de l'entonnoir avec une pince à bouts en platine ou en plastique et étendre le papier sur la paroi supérieure du bécher qui contenait le précipité. Placer le bécher sous l'entonnoir et laver ce dernier avec 50 mL d'une solution chaude d'acide sulfurique à 10 % et rincer l'entonnoir avec de l'eau. Chasser le précipité du papier à l'aide d'un jet d'eau, plier partiellement le papier et maintenir hors de la solution sur la partie supérieure du bécher. Chauffer la solution pour dissoudre le précipité, diluer à 150 mL avec de l'eau, chauffer à 70-80°C, puis titrer rapidement jusqu'à l'apparition de la première coloration rose permanente. Ajouter le papier filtre à la solution et rincer les parois du bécher avec un peu d'eau. Faire macérer le papier à l'aide d'une baguette en verre, chauffer de nouveau la solution si nécessaire (Remarque 2), puis poursuivre le titrage jusqu'au second virage.

22. Cette méthode donne généralement des résultats légèrement faibles en raison de la légère solubilité du précipité d'oxalate de calcium en milieu aqueux. Il se produit une perte allant jusqu'à 0,1 mg de calcium environ dans le filtrat et les solutions de lavage durant chaque précipitation (2). Pour une analyse exacte, et si on n'a pas à doser le magnésium par la méthode gravimétrique au pyrophosphate dans le mélange des filtrats et de solutions de lavage qui subsiste après séparation du calcium, on peut doser la faible quantité de calcium restant dans le filtrat par absorption atomique et ajouter la valeur trouvée au résultat obtenu. Il faut pour cela détruire les sels d'ammonium en excès et l'oxalate d'ammonium du filtrat, après acidification de la solution par l'acide sulfurique (environ 25 ou 30 mL de la solution à 50 %), en traitant deux fois la solution avec respectivement 60 mL et 30 mL d'acide nitrique concentré et d'acide chlorhydrique concentré. On devrait ensuite évaporer la solution à sec, dissoudre le résidue dans l'eau ou l'acide chlorhydrique ou nitrique dilué, et diluer la solution à un volume donné avec de l'eau. Si la prise ne contient qu'une faible quantité de magnésium, on peut aussi utiliser la solution ainsi obtenue pour doser le magnésium par absorption atomique. Si l'on doit doser le magnésium dans le mélange de filtrats et de solutions de lavage par la méthode gravimétrique au pyrosphosphate, on peut aussi corriger le résultat obtenu pour le calcium en dissolvant le résidu calciné de pyrophosphate de magnésium dans l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, en diluant la solution à un volume donné avec de l'eau, puis en dosant le calcium par absorption atomique et en ajoutant la quantité trouvée au résultat obtenu par titrage avec le permanganate de potassium.

CALCULS

Normalité de la solution de permanganate de potassium (N_{KMnO_4})

$$= \frac{\text{masse de l'oxalate de sodium}}{0.06701 \times (V - v)}$$

où:

V = volume (mL) de la solution de permanganate de potassium nécessaire à l'oxalate de sodium

v = volume (mL) de la solution de permanganate de potassium nécessaire au blanc.

Équivalent en calcium (mg/mL) de la solution de permanganate de potassium (Ca_{EQ})

$$= N_{KMnO_4} \times \frac{1}{2} \times 40,08$$

$$\% \text{ Ca} = \frac{(V_S - v) \times Ca_{EQ}}{S} \times 100$$

où:

V_S = Volume (mL) de la solution de permanganate de potassium requis par la prise

v = comme précédemment

S = masse (mg) de prise dans la solution ou la partie aliquote analysée

% CaO = 1,399 x % Ca

% $CaCO_3$ = 2,497 x % Ca

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut s'appliquer au dosage du calcium dans la brique réfractaire, le verre, le ciment et la bauxite.

RÉFÉRENCES

1. Maxwell, J.A. "Rock and mineral analysis"; New York, Interscience, 149-155, 362-369; 1968.

2. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 611-628; 1953.

3. Kolthoff, I.M. et Sandell, E.B. "Textbook of quantitative inorganic analysis"; (Revised ed); New York, MacMillan; 345-360; 1948.

4. Peck, L.C. "Systematic analysis of silicates"; U.S. Geol Surv Bull 1170:30-33; 1964.

DOSAGE DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM DANS LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS SOLUBLES DANS LES ACIDES, LES ROCHES CARBONATÉES, LES ROCHES PHOSPHATÉES, L'ARGILE, LES SCORIES, LA BAUXITE ET LES MINERAIS DE FER ET DE ZINC PAR TITRAGE À L'EDTA

PRINCIPES

Le calcium est dosé par titrage à l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) à pH 12 dans un milieu d'hydroxyde de potassium en présence de triéthanolamine et de cyanure de potassium comme agents de complexation et un mélange de calcéine et de thymolphthaline comme indicateur interne selon la réaction:

$$Ca^{+2} + H_2(C_{10}H_{12}O_8N_2)^{-2} \rightarrow Ca(C_{10}H_{12}O_8N_2)^{-2} + 2H^+.$$

On dose le calcium plus le magnésium au pH 10 dans un milieu de chlorure d'ammonium-hydroxyde d'ammonium en présence des mêmes agents de complexation et un mélange de Complexone d'o-crésolphtaléine et de vert B de naphthol comme indicateur interne. On dose le magnésium à partir de la différence entre les volumes de solution d'EDTA nécessaire dans les deux étapes de titrage (1).

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon (à l'exception de la bauxite) est décomposé aux acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et perchlorique. La solution est évaporée aux fumées d'acide perchlorique et les sels sont dissous dans l'eau. La bauxite est décomposée par fusion avec du carbonate de sodium et le produit de fusion est dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. On dose enfin le calcium et le calcium plus le magnésium des solutions résultantes avec la solution d'EDTA.

INTERFÉRENCES

Le cuivre (II), le nickel, le cobalt, le cadmium, le zinc, le fer (III), le mercure (II), l'argent, l'aluminium, le manganèse (II), le baryum et le strontium interfèrent dans le titrage du calcium et du magnésium avec l'EDTA car ils forment aussi des complexes d'EDTA dans les conditions appliquées pour le dosage du calcium et du magnésium. On évite l'interférence due à des quantités modérées de cuivre, de nickel, de cobalt, de cadmium, de zinc, de mercure et d'argent en les complexant avec du cyanure de potassium avant les étapes respectives de titrage (1-4). De grandes quantités de cuivre, de cadmiun et d'autres éléments du groupe cuivre et de l'arsenic (bismuth, molybdène, mercure, arsenic, étain, plomb, argent et antimoine) peuvent être séparées du calcium et du magnésium en les précipitant sous forme de sulfures par le sulfure d'hydrogène à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique 0,4-0,5 M (5). Le cuivre, le fer, le zinc, le nickel, l'étain et le plomb peuvent aussi être séparés par électrolyse sur cathode de mercure dans un milieu d'acide perchlorique à 2 %. On élimine l'interférence due à jusqu'au moins 300 mg de fer (1) et à une grande quantité d'aluminium (6) en les complexant par la triéthanolamine avant les étapes respectives de titrage. Le baryum et le strontium interfèrent car ils ne sont pas complexés par le cyanure ou la triéthanolamine et parce qu'ils ne peuvent pas être facilement séparés du calcium et du magnésium (2,3).

Le magnésium (II) qui ne forme pas de complexe de cyanure stable interfère car il est co-titré et il précipite sous forme d'oxyde hydraté en milieu alcalin (6). On peut éviter l'interférence due à jusqu'à 6 mg au moins de manganèse en l'oxydant à l'état trivalent par le peroxyde d'hydrogène et en complexant le manganèse (III) par le cyanure de potassium et la triéthanolamine (1). Le cyanure de manganèse (III) n'est pas titré par l'EDTA et le manganèse n'est pas précipité sous forme d'oxyde hydraté à partir d'un milieu fortement alcalin (pH 12 environ) contenant de la triéthanolamine (6).

Le magnésium n'est pas co-titré pendant le dosage du calcium car il précipite sous forme d'oxyde hydraté insoluble dans un milieu d'hydroxyde de potassium. Cependant, on peut obtenir un résultat faible pour le calcium en présence d'une grande quantité de magnésium en raison de

la co-précipitation d'une partie du calcium et du fait que l'indicateur est adsorbé sur le précipité. Ceci donne un point de virage lent.

On peut minimiser la co-précipitation du calcium en agitant vigoureusement la solution pendant l'étape de dosage et l'adsorption de l'indicateur sur le précipité de magnésium est réduite en ajoutant une petite quantité d'alcool polyvinylique avant l'étape de dosage (3).

La présence d'une quantité notable de carbonate dans l'hydroxyde de potassium ou dans l'eau ou d'autres réactifs utilisés pour le dosage du calcium entraînera un résultat faible pour le calcium en raison de la formation de carbonate de calcium insoluble. De la même façon, le phosphate s'il est présent en grande quantité peut interférer dans le dosage du calcium et du mangésium en raison de la formation de phosphates insolubles de calcium et de magnésium. On peut minimiser l'erreur due au carbonate et au phosphate en procédant au titrage dans des milieux relativement dilués, ce qui retarde la formation des carbonates et des phospnates insolubles (4).

Des quantités de titane et de zirconium supérieures à environ 5 mg dans chaque cas peuvent interférer car ils forment des oxydes hydratés insolubles qui adsorbent les indicateurs respectifs (6).

CHAMP D'APPLICATION

Cete méthode convient aux roches silicatées, aux minerais et aux matières connexes qui contiennent au moins 0,1 % environ de calcium et de magnésium, et à la bauxite lorsqu'elle renferme un minimum d'environ 0,03 % de calcium.

APPAREILLAGE

AGITATEUR MAGNÉTIQUE AVEC BARREAU D'AGITATION RECOUVERT DE TÉFLON.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'EDTA, 0 025 M. Dissoudre 9,3060 g d'acide éthylènediaminetétracétique de disodium dihydraté dans de l'eau et diluer la solution à 1 L. Conserver la solution dans un flacon en polyéthylène.

SOLUTION ÉTALON DE CALCIUM à 1 mg/mL. Placer 2,4973 g de carbonate de calcium (séché à 150°C pendant 1) dans un bécher de 400 mL, ajouter environ 200 mL d'eau, puis couvrir le bécher et ajouter 5 ou 6 mL d'acide chlorhydrique concentré en portions de 1 mL. Après dissolution du carbonate, bouillir la solution à feu doux pour extraire le dioxyde de carbone et la refroidir à la température ambiante. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 1 L, la diluer au volume avec de l'eau et la conserver dans une bouteille de plastique.

INDICATEUR DE CALCÉINE-THYMOLPHTALÉINE. Placer 0,2 g de calcéine, 0,12 g de thymolphtaléine et 20 g de chlorure de potassium dans un mortier et bien broyer le mélange.

SOLUTION D'INDICATEUR DE COMPLEXONE DE O-CRÉSOLPHTALÉINE à 0,1 % *m/V* dans de l'alcool éthylique. Dissoudre 10 g du réactif dans 10 mL d'alcool éthylique. Préparer une solution fraîche tous les cinq jours.

SOLUTION DE VERT B DE NAPHTOLE 0,1 % *m/V*.

SOLUTION DE TRIÉTHANOLAMINE à 50 % *V/V*.

SOLUTION D'ALCOOL POLYVINYLIQUE à 1 % *V/V*. Conserver la solution dans un flacon compte-gouttes.

HYDROXYDE D'AMMONIUM (exempt de carbonate), à 50 % *V/V*. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE POTASSIUM (exempt de carbonate 30 % *m/V*. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

SULFURE D'HYDROGÈNE GAZEUX (bouteille).

SOLUTION DE LAVAGE DE SULFURE D'HYDROGÈNE. Acide chlorhydrique à 1 % saturé de sulfure d'hydrogène.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 % *V/V*.

NORMALISATION DE LA SOLUTION D'EDTA

Transvaser une partie aliquote de 20-50 mL de la solution étalon de calcium dans un bécher de 600 mL et diluer la solution à environ 300 mL avec de l'eau. À l'aide d'un morceau de papier tournesol, ajouter goutte à goutte de la solution d'hydroxyde de potassium à 30 %, jusqu'à ce que la solution devienne neutre ou légèrement alcaline, puis ajouter 2 mL d'acide chlornydrique à 50 %. Ajouter 20-30 mL de solution de triéthanolamine à 50 %, 2 ou 3 gouttes de solution d'alcool polyvinylique à 1 % et 0,1 g environ de cyanure de potassium, puis à l'aide d'un agitateur magnétique, agiter la solution vigoureusement pendant quelques minutes. Ajouter 30-40 mL de solution d'hydroxyde de potassium à 30 % puis environ 50 mg d'indicateur de calcéine-thymolphtaléine (Remarque 1) et titrer la solution résultante avec la solution étalon d'EDTA jusqu'à ce que l'on obtienne une teinte pourpre (Remarque 2) qui demeure pendant 15-30 secondes (Remarque 3). Calculer la molarité et les équivalents en calcium et magnésium (mg/mL) de la solution d'EDTA (1 mL de solution d'EDTA 0,025 M = 1,002 mL de calcium ou 0,607d mg de magnésium.

MODES OPÉRATOIRES

Roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, roches carbonatées, roches phosphatées, argile, scories et minerais de fer et de zinc

Selon les teneurs prévues en calcium ou en magnésium, placer 0,4-2 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 4) dans un bécher en Téflon de 400 mL. Couvrir le bécher (Remarque 5) et ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et des portions de 5 mL d'acides nitrique et perchlorique concentrés. Chauffer le mélange à feu doux jusqu'à la fin de l'émission des oxydes d'azote, puis enlever le couvercle, ajouter 10 mL d'acide fluorhydrique concentré et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Si nécessaire, ajouter environ 10 mL d'eau et répéter les addition d'acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique ainsi que l'évaporation subséquente de la solution aux fumées d'acide perchlorique jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement décomposé. Refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique une nouvelle fois. Répéter les étapes de lavage et d'évaporation pour s'assurer de l'élimination complète de l'acide fluorhydrique (Remarque 6), puis ajouter environ 100 mL d'eau et chauffer pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 250 mL et la diluer au volume avec de l'eau.

Pour doser le calcium, transvaser une partie aliquote convenable (jusqu'à 50 mL) (Remarque 7) de la solution résultante dans un bécher de 600 mL, la diluer à environ 300 mL avec de l'eau et procéder à la neutralisation de la solution et à l'addition d'acide chlorhydrique à 50 %, et de solutions de triéthanolamine (Remarque 8) et d'alcool polyvinylique comme décrit ci-dessus. Ajouter suffisamment de cyanure de potassium (Remarque 9) pour complexer tout le zinc, le cuivre ou le nickel qui peuvent être présents. Mélanger la solution pendant 2 ou 3 min pour s'assurer de la complexation complète, puis procéder aux additions de solution d'hydroxyde de potassium et d'indicateur de calcéine-thymolphtaléine (Remarque 10) ainsi qu'au titrage subséquent du calcium comme décrit ci-dessus (Remarque 11).

Pour doser le magnésium, transvaser une partie aliquote de la solution échantillon, identique à celle que l'on a prise pour le dosage du calcium, dans un bécher de 400 mL. Tout en agitant la solution, ajouter successivement 5 mL d'acide chlorhydrique à 50 %, 20 mL de solution de triéthanolamine à 50 % (Remarque 8), 50 mL d'hydroxyde d'ammonium à 50 % et la même quantité de cyanure de potassium que l'on a utilisée dans le dosage du calcium. Diluer la solution à environ 200 mL avec de l'eau, ajouter 0,5-0,75 mL de solution d'indicateur de Complexone de o-crésolphtaléine à 0,1 % et 1 mL de solution de vert B de naphtol à 0,1 % (Remarque 12) et doser la solution vert-pourpre résultante avec la solution étalon d'EDTA jusqu'à ce que l'on obtienne une couleur vert pur (Remarque 11).

Bauxite

Placer 2 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en platine de 30 mL, ajouter 10 g de

carbonate de sodium et bien mélanger. Couvrir le creuset avec un couvercle en platine, chauffer le contenu à basse température pendant 5-10 min, puis fondre la mélange à 900-1 000°C pendant environ 15 min. Enlever le couvercle et remuer le creuset pour répartir le produit de fusion en une couche fine sur les parois, puis laisser le creuset et le produit de fusion refroidir. Placer le creuset et le couvercle dans un bécher de 600 mL couvert contenant environ 100 mL d'eau et ajouter 18 mL d'acide chlorhydrique concentré en petites quantités. Lorsque le produit de fusion est dissous, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés avec de l'eau. Bouillir la solution pour enlever le dioxyde de carbone, puis la refroidir à la température ambiante, la diluer à environ 300 mL avec de l'eau et procéder à la neutralisation de la solution et au dosage du calcium comme décrit ci-dessus (Remarque 13).

REMARQUES

1. La solution doit être bleu-vert à ce moment. Dans le cas contraire, ajouter de la solution d'hydroxyde de potassium jusqu'à ce que cette couleur soit obtenue.
2. Afin de faciliter l'observation du point de virage, on doit mettre à l'arrière du bécher un morceau de papier non-lustré.
3. Une portion de 50 mL de la solution de calcium, (c'est-à-dire 50 mg de calcium) nécessite 49,90 mL de solution d'EDTA 0,025 M.
4. Si le dosage du magnésium n'est pas nécessaire, on peut utiliser un plus petit échantillon et toute la solution de l'échantillon peut servir au titrage du calcium.
5. Afin d'éviter la perte d'échantillon due à la réaction rapide entre l'acide et les carbonates (c'est-à-dire le calcaire et la dolomie) humecter l'échantillon avec environ 10 mL d'eau et ajouter lentement le volume recommandé d'acide chlorhydrique concentré en petites portions. Lorsque le carbonate est dissous, procéder comme décrit.
6. Si l'échantillon contient une quantité importante de cuivre et d'autres éléments du groupe de l'arsenic, ajouter environ 25 mL d'eau et chauffer pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un bécher en pyrex de 400 mL et, sans cuire, l'évaporer à sec. Ajouter 6 mL d'acide chlorhydrique concentré et environ 100 mL d'eau au résidu et chauffer à feu doux jusqu'à ce que la solution devienne claire. Diluer la solution résultante à environ 200 mL avec de l'eau et la chauffer jusqu'au point d'ébullition. Faire barboter du sulfure d'hydrogène dans la solution pendant environ 30 min, puis la filtrer (papier Whatman n° 32) dans un bécher de 600 mL et bien laver le bécher, le papier et le précipité avec la solution de lavage de sulfure d'hydrogène. Jeter le papier et le précipité. Bouillir le filtrat pour chasser le sulfure d'hydrogène, puis ajouter 5 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer la solution jusqu'aux fumées denses d'acide perchlorique. Ajouter environ 100 mL d'eau, chauffer pour dissoudre les sels, puis procéder comme décrit. De grandes quantités de cuivre, de fer, de nickel, de zinc, d'étain et de plomb peuvent être séparées du calcium et du magnésium par électrolyse sur cathode de mercure dans un milieu d'acide perchlorique à 2 %.
7. La partie aliquote prise doit être telle que le volume de la solution d'EDTA nécessaire au dosage du calcium et du magnésium ne dépasse 100 mL (1).
8. Pour éviter la formation d'un précipité en présence d'une quantité importante d'aluminium, la solution de triéthanolamine doit être ajoutée d'un seul coup pendant que l'on agite vigoureusement la solution (1).
9. On peut avoir besoin de jusqu'à 1 ou 2 g de cyanure de potassium pour les échantillons de minerais contenant du zinc, du cuivre ou de nickel. En présence de manganèse, ajouter 1 ou 2 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % pour éliminer l'interférence due à cet élément.
10. La calcéine, si elle est seule, ne donne pas un point de virage satisfaisant en présence d'une quantité notable de précipité d'hydroxyde de magnésium. Le point de virage est amélioré en présence de thymolphtaléine (6).
11. En raison de la difficulté de la détermination du point de virage (Remarque 2) il est recommandé de le vérifier en ajoutant 5 mL

de solution étalon de calcium à la fin du titrage, puis de titrer la solution une nouvelle fois (1). Le résultat obtenu, après soustraction du volume de solution d'EDTA qui est équivalent à la solution étalon de calcium, doit correspondre au résultat initial.

12. Le vert B de naphtol améliore le point de virage en agissant comme un "colorant écran" masquant la couleur rose résiduelle due à l'indicateur de Complexone d'o-crésolphtaléine (8).
13. L'addition de plus de 0,1 g de cyanure de potassium n'est généralement pas nécessaire à moins que l'on ne soupçonne la présence de quantités notables de cuivre ou de zinc. La bauxite ne contient généralement pas des quantités notables de magnésium.

CALCULS

Molarité de la solution d'EDTA (M_{EDTA}) =

$$\frac{\text{masse du calcium dans la partie aliquote prise (g)}}{0{,}04008 \times V}$$

où:

V = volume (mL) de solution d'EDTA nécessaire pour le calcium

Équivalent de calcium (mg/mL) de la solution d'EDTA (Ca_{EQ})

$$= M_{EDTA} \times 40{,}08$$

ou

$$= \frac{\text{masse du calcium dans la partie aliquote prise (mg)}}{V}$$

où:

V est identique à ci-dessus

Équivalent de magnésium (mg/mL) de la solution d'EDTA (Mg_{EQ})

$$= M_{EDTA} \times 24{,}31$$

$$\% \text{ Ca} = \frac{V_S \times Ca_{EQ}}{S} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de la solution d'EDTA nécessaire au titrage du calcium

S = masse (mg) de l'échantillon de la partie aliquote ou de la solution prise pour l'analyse

$$\% \text{ Mg} = \frac{(V_T \times V_S) \times Mg_{EQ}}{S} \times 100$$

où:

V_T = volume (mL) de la solution d'EDTA nécessaire au titrage du calcium plus du magnésium

V_S et S sont identiques à ci-dessus

% CaO = 1,399 x % Ca

% $CaCO_3$ = 2,497 x % Ca

% MgO = 1,658 x % Mg

% $MgCO_3$ = 3,468 x % Mg

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut servir au dosage du calcium et du magnésium dans la magnésite, les sédiments, la brique siliceuse, l'anorthosite et le verre (1).

RÉFÉRENCES

1. Hitchen, A. et Zechanowitsch, G. "Chelatometric determination of calcium and magnesium in iron ores, slag, anorthosite, limestone, copper-nickel-lead-zinc ores and diverse materials"; Talanta 27:269-275; 1980.

2. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 3:68-73; 1961.

3. Référence 2 ci-dessus; 4:129-130; 1966.

4. Schwarzenbach, G. and Flaschka, H. "Complexometric titrations" (2nd ed); London, Methuen; 160-170; 1969.

5. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley, 54; 1938.

6. Sinha, B.C. et Dasgupta, S. "Masking of manganese in relation to stepwise complexometric determination of calcium, magnesium and manganese"; Talanta 25:693-695; 1978.

7. Lott, P.F. et Cheng, K.L. "Improved end-point by addition of polyvinyl alcohol in the EDTA titration of calcium with calcon as indicator"; Chemist Analyst 48:13; 1959.

8. Référence 4 ci-dessus, p. 89.

DOSAGE DU CHLORURE DANS LES CONCENTRÉS D'URANIUM PAR TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE AU NITRATE D'ARGENT

PRINCIPES

Le chlorure est dosé par titrage potentiométrique au chlorure d'argent dans une solution de support électrolytique d'acide nitrique 1 M-alcool méthylique (1,2) selon la réaction

$$HCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3.$$

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est traité à l'acide nitrique dilué pour dissoudre les chlorures solubles. Le chlorure dans la solution résultante est titré avec une solution de nitrate d'argent.

INTERFÉRENCES

Le bromure et l'iodure interfèrent car ils réagissent aussi avec le nitrate d'argent pour former des composés d'argent insolubles. On élimine l'interférence due au fer (III), au vanadium (V) et au nitrite en les réduisant par l'acide ascorbique avant l'étape de titrage. Le chrome (VI), qui réagit avec le nitrate d'argent pour former du chromate d'argent insoluble n'interfère pas car il est réduit à l'état trivalent par l'alcool méthylique. Le chrome (III) ne réagit pas avec l'ion argent.

Il peut y avoir des quantités d'au moins 100 mg d'aluminium, de cadmium, de cobalt, de cuivre, de plomb et de magnésium, et jusqu'à 2,7 g environ d'orthophosphate pendant l'étape de titrage sans que cela ne cause d'erreur notable dans le résultat (1,2). Le chlorure présent sous forme de chlorate n'est pas dosé par cette méthode (3).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant de 0,005 à 1 % environ de chlorure, mais les matières qui en renferment de plus fortes concentrations peuvent aussi être analysées avec une précision suffisante.

APPAREILLAGE

APPAREIL DE TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE DU CHLORURE. Voir la figure 1 (p.440) de la méthode potentiométrique au sulfate d'ammonium ferreux pour le chrome, sauf que l'on utilise une électrode de chlorure d'argent-argent au lieu d'une électrode de platine. Les électrodes de chlorure d'argent-argent et de calomel doivent être nettoyées juste avant utilisation en les immergeant dans de l'acide nitrique à 10 % pendant quelques minutes, puis bien lavées avec de l'eau. Il faut répéter ce processus de nettoyage après 6 ou 7 titrages de solutions (Remarque 1).

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE NITRATE D'ARGENT 0,001 N (0,001 M). Dissoudre 0,1699 g de nitrate d'argent pur dans de l'eau et diluer la solution à 1 L.

SOLUTION ÉTALON DE CHLORURE à 1 mg/mL. Dissoudre 1,6488 g de chlorure de sodium pur dans le l'eau et diluer la solution à 1 L. Préparer une solution à 0,1 mg/mL en diluant 20 mL de cette solution mère à 200 mL avec de l'eau.

ACIDE NITRIQUE à 5 % *V/V* dans de l'alcool méthylique.

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE à 1 % *m/V*. Préparer la solution fraîche selon les besoins.

NORMALISATION DE LA SOLUTION DE NITRATE D'ARGENT

Verser 75 mL de solution d'acide nitrique à 5 % - alcool méthylique dans un bécher de 250 mL et placer les électrodes de chlorure d'argent-argent et de calomel dans la solution. Agiter vigoureusement la solution pendant environ 15 min (Remarque 2), puis mesurer le potentiel de la solution (Remarque 3). Transvaser une partie aliquote de 2-10 mL (Remarque 4) de la solution diluée de chlorure à 0,1 mg/mL dans le bécher et, si nécessaire, ajouter suffisamment d'eau pour que le volume total de l'eau ajoutée et de la solution de chlorure soit d'environ 10 mL. Ajouter 2 mL d'acide nitrique concentré, agiter la solution vigoureusement et ajouter de la solution d'acide ascorbique à 1 % jusqu'à ce que le potentiel de

la solution devienne constant. Titrer la solution résultante avec la solution de nitrate d'argent 0,001 N au potentiel d'équivalence "apparent" (Remarque 3). Calculer la normalité et l'équivalent en chlorure (mg/mL) de la solution de nitrate d'argent (1 mL de solution de nitrate d'argent 0,001 = 0,03545 mg de chlorure.

MODE OPÉRATOIRE

Placer 0,1-1 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à 1 mg environ de chlorure dans un bécher de 250 mL et ajouter 10 mL d'eau et 2 mL d'acide nitrique concentré. Bien mélanger et laisser le mélange reposer pendant environ 15 min pour s'assurer de la dissolution complète des chlorures solubles (Remarque 5). Ajouter 75 mL de solution d'acide nitrique à 5 % - alcool méthylique et agiter la solution vigoureusement. Ajouter la solution d'acide ascorbique à 1 % jusqu'à ce que le potentiel de la solution devienne constant, puis procéder au dosage du chlorure comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. On ne peut obtenir de résultats fiables si l'on ne respecte pas le processus de nettoyage recommandé (2).
2. Il est recommandé d'agiter pendant 15 min pour équilibrer les électrodes (2).
3. Le potentiel (millivolts) de la solution est le potentiel d'équivalence "apparent" du lot particulier de solution de support électrolytique d'acide nitrique - alcool méthylique utilisée. Il convient de le vérifier quelques fois par jour. Il faut aussi le déterminer pour chaque nouveau lot de solution (2).
4. Une portion de 10 mL de solution de chlorure diluée (c'est-à-dire 1 mg de chlorure) nécessite 28,21 mL de solution de nitrate d'argent 0,001 N.
5. Les échantillons qui contiennent plus de 1 mg de chlorure peuvent être analysés avec une précision suffisante en utilisant une partie aliquote convenable (jusqu'à 10 mL) de la solution obtenue après dilution de la solution à un volume approprié dans un flacon volumétrique. Dans ce cas, ajouter suffisamment d'eau à la partie aliquote, si nécessaire, pour que le volume total soit de 10 mL, puis ajouter suffisamment d'acide nitrique concentré pour avoir 2 mL et procéder comme décrit.

CALCULS

Normalité de la solution de nitrate d'argent (N_{Ag})

$$= \frac{\text{masse de chlorure dans la partie aliquote prise (g)}}{0,03545 \times V}$$

où:

V = volume (mL) de solution de nitrate d'argent nécessaire pour le chlorure

Équivalent de chlorure (mg/mL) de la solution de nitrate d'argent (Cl_{EQ})

$$= N_{Ag} \times 35,45$$

ou

$$= \frac{\text{masse de chlorure dans la partie aliquote prise (mg)}}{V}$$

où

V est comme décrit ci-dessus

$$\% \text{ Cl} = \frac{V_s \times Cl_{EQ}}{\text{masse de l'échantillon (mg)}} \times 100$$

où:

V_s = volume (mL) de solution de nitrate d'argent nécessaire pour la solution d'échantillon.

RÉFÉRENCES

1. Laux, P.G. et Brown, E.A. "Determination of chlorine in uranium-bearing materials by potentiometric titration"; US Atomic Energy Commission Report NLCO-751; 1959.

2. Hitchen, A. "The determination of chloride in uranium concentrates by a potentiometric ti-

tration method"; Extraction Metallurgy Division Report EMT 60-21; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1960.

3. Furman, R.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:337; 1962.

DOSAGE DU CHROME DANS LA CHROMITE, ET LES MINERAIS DE CHROME ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE AVEC DU SULFATE FERREUX AMMONIACAL

PRINCIPE

Cette méthode consiste à oxyder le chrome à l'état hexavalent dans un milieu d'acide sulfurique-acide nitrique avec du persulfate d'ammonium, en présence de nitrate d'argent comme catalyseur (1-4). On dose le chrome par titrage potentiométrique (réductimétrie) du chrome (VI) obtenu, avec le sulfate ferreux ammoniacal, dans un milieu d'acide sulfurique 1 M, conformément à la réaction:

$$Cr_2O_7^{-2} + 6Fe^{+2} + 14H^{+} \rightarrow 2\,Cr^{+3} + 6Fe^{+3} + 7H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

On décompose la prise par fusion avec du peroxyde de sodium. Le produit fondu est traité par digestion dans l'eau puis la solution est acidifiée par les acides sulfurique et nitrique. On oxyde le chrome de la solution ainsi obtenue avec du persulfate d'ammonium, puis on le titre avec une solution de sulfate ferreux ammoniacal.

INTERFÉRENCES

Le manganèse interfère dans le dosage du chrome parce que, en présence de persulfate d'ammonium et de nitrate d'argent, il se transforme en permanganate qui oxyde lui aussi le sulfate ferreux ammoniacal. On évite l'interférence due au manganèse avant le titrage en réduisant le permanganate, ainsi que le dioxyde de manganèse éventuellement présent, en manganèse (II) avec du nitrite de sodium; on détruit l'excès de nitrite avec de l'urée (5).

La présence de vanadium entraîne des résultats élevés dans le chrome, parce que le vanadium (V) formé au cours de la fusion de la prise avec le peroxyde de sodium est quantitativement réduit en vanadium (IV) au cours du titrage du chrome. On peut corriger pour la quantité de vanadium co-titrée en oxydant de nouveau le vanadium (IV) avec du permanganate de potassium à la température ambiante, puis en réduisant le permanganate en excès avec du nitrite de sodium, et en titrant une nouvelle fois le vanadium (V); le chrome (III) n'est pas oxydé de nouveau dans ces conditions (5).

Les autres éléments qui oxydent le fer (II) (le cérium (IV) par exemple) interfèrent dans cette méthode (1). Le sélénium et le tellure peuvent interférer d'une façon analogue (6). Le fer (III), le cuivre (II), le cobalt, le nickel, l'arsenic (V), l'uranium (VI), le béryllium, l'aluminium, le manganèse, le zinc, les phosphates et des quantités moyennes de molybdène, de titane, de zirconium, de niobium et de tantale n'interfèrent pas (6).

La présence de petites quantités de tungstène ne fausse pas de façon appréciable le résultat du chrome; par contre, la présence d'une grande quantité de trioxyde de tungstène hydraté au cours du titrage, entraîne de faibles résultats, parce que le précipité occlut le chrome (3). En l'absence de quantités importantes d'ions colorés (cuivre, nickel et cobalt par exemple), on peut supprimer l'interférence due au tungstène, en complexant avec de l'acide fluorhydrique le tungstate de sodium formé au cours de la digestion dans l'eau du produit fondu, puis en titrant le chrome en présence de diphénylaminesulfonate de sodium comme indicateur interne (5).

CHAMP D'APPLICATION

Le méthode s'applique aux échantillons qui contiennent 7 % environ ou plus de chrome, mais on peut également analyser des substances à plus faibles teneurs, à condition d'utiliser comme réactif de titrage une solution plus diluée de sulfate ferreux ammoniacal (0,025 - 0,1 N par exemple).

APPAREILLAGE

APPAREILLAGE POUR LE TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE DU CHROME. Illustré à la figure 1.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE SULFATE FERREUX AMMONIACAL à 0,2 N (0,2 M). Dissoudre 78,432 g de sulfate ferreux ammoniacal hexahydraté dans environ 700 mL d'eau exempte d'oxygène. Ajouter 100 mL d'acide sulfurique à 50 % puis diluer à 1 litre avec de l'eau exempte d'oxygène.

SOLUTION DE NITRATE D'ARGENT à 0,8 % *m/V*.

SOLUTION DE PERSULFATE D'AMMONIUM à 25 % *m/V*. (Fraîchement préparée).

SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM à 2 % *m/V*.

SOLUTION DE NITRITE DE SODIUM à 0,5 % *m/V*. (Fraîchement préparée).

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

EAU (exempte d'oxygène). Eau fraîchement bouillie et refroidie.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE SULFATE FERREUX AMMONIACAL

Placer 0,1-0,4 g (Remarque 1) de bichromate de potassium pur (séché à 105°C pendant 1-2 heures) dans le bécher de titrage D (Fig. 1), ajouter environ 100 mL d'eau, puis agiter jusqu'à la dissolution du bichromate. Ajouter 40 mL d'acide sulfurique à 50 %, diluer à environ 350 mL avec de l'eau, puis effectuer le titrage potentiométrique de la solution ainsi obtenue avec la solution de sulfate ferreux ammoniacal 0,2 N (Remarque 2). Déterminer la normalité de la solution de sulfate ferreux ammoniacal et calculer l'équivalent de chrome (mg/mL) (1 mL de solution de sulfate ferreux ammoniacal 0,2 N ≡ 3,466 mg de chrome).

MODE OPÉRATOIRE

Placer 0,2-0,5 g d'échantillon pulvérisé, contenant jusqu'à 170 mg de chrome environ, dans un creuset en fer de 30 mL (Remarque 3) et ajouter 8 g de peroxyde de sodium (Remarque 4). Bien mélanger et recouvrir le mélange de 1-2 g additionnels de peroxyde de sodium. Placer un couvercle en fer sur le creuset, faire fondre le contenu au chalumeau et maintenir le produit fondu au rouge pendant quelques minutes pour assurer la décomposition complète de la prise. Laisser refroidir le produit fondu pendant 5 min environ, puis placer le creuset et son couvercle dans un bécher (couvert) de 600 mL contenant environ 150 mL d'eau. À la fin de la réaction, enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés à l'eau chaude, puis faire bouillir la solution pendant 10 min environ pour détruire le peroxyde résiduel (Remarques 5 et 6). Refroidir, ajouter 60 mL d'acide sulfurique à 50 % et 5 mL d'acide

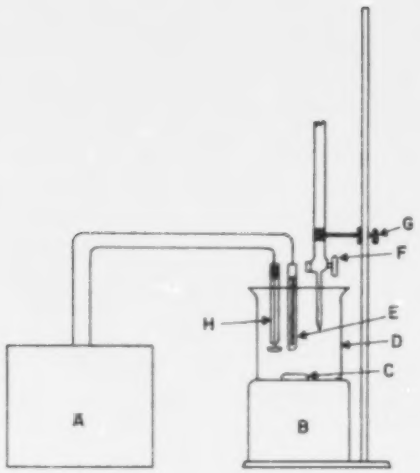

Fig. 1 - Appareillage pour le titrage potentiométrique du chrome

A - pH-mètre
B - Agitateur magnétique
C - Aimant recouvert de Téflon
D - Bécher de titrage (bécher de 600 mL)
E - Électrode de référence au calomel
F - Burette (50 mL)
G - Pince
H - Électrode de platine

nitrique concentré, puis faire bouillir la solution, jusqu'à la dissolution complète de tout dépôt de fer provenant du creuset.

Refroidir la solution à 60°C environ, ajouter 15 mL de la solution de nitrate d'argent à 0,8 %, 2 gouttes de solution de permanganate de potassium à 2 et 10 mL de solution de persulfate d'ammonium à 25 %, puis faire bouillir la solution pendant 5-10 min pour oxyder le chrome (et le manganèse) et pour détruire le persulfate en excès (Remarque 7). Ajouter goutte à goutte la solution de nitrite de sodium à 0,5 % à la solution en ébullition, jusqu'à la réduction du permanganate et la décomposition complète du dioxyde de manganèse qui pourrait précipiter, puis ajouter 1-2 gouttes en excès. Ajouter 1 g d'urée, agiter pour dissoudre, puis refroidir la solution à 20-25°C. Si nécessaire, diluer la solution à 350 mL environ avec de l'eau froide, puis procéder au titrage potentiométrique du chrome (et du vanadium, s'il y lieu) tel que décrit précédemment (Remarque 8).

Si la prise contient du vanadium, ajouter goutte à goutte la solution de permanganate de potassium à 2 % à la solution après le titrage, jusqu'à l'apparition d'une faible coloration rose qui persiste pendant 1-2 minutes. Ajouter goutte à goutte la solution de nitrite de sodium à 0,5 %, jusqu'à la réduction du permanganate en excès, puis ajouter immédiatement 1 g d'urée, agiter pour dissoudre et titrer le vanadium (V) obtenu avec la solution étalon de sulfate ferreux ammoniacal (Remarque 9). Corriger le résultat initial obtenu en retranchant la valeur trouvée pour le vanadium.

REMARQUES

1. La réaction entre le bichromate et le sulfate ferreux ammoniacal n'est pas tout à fait stoechiométrique; le résultat obtenu dépend de l'acidité, du volume de la solution et de la concentration du bichromate (2,3,7). Pour ces raisons et aussi parce que les solutions de fer (II) sont oxydables à l'air, on devrait étalonner la solution de sulfate ferreux ammoniacal quotidiennement, juste avant ou mieux encore, immédiatement après usage, sous les mêmes conditions d'acidité et de volume qu'au cours de l'analyse. La quantité de bichromate de potassium prélevée devrait être telle que le volume de la solution de titrage exigé soit approximativement le même que pour la prise. Une masse de 0,4000 g de bichromate de potassium (c'est-à-dire 0,1414 g de chrome) exige 40,79 mL de solution de sulfate ferreux ammoniacal 0,2 N.
2. Au lieu d'effectuer un titrage potentiométrique, on peut utiliser du diphénylaminesulfonate de sodium oxydé comme indicateur interne si la prise ne contient pas une quantité appréciable d'ions colorés (cuivre, nickel et cobalt par exemple). Avec cet indicateur, on devrait ajouter 5 mL d'acide phosphorique concentré ou 3 mL d'acide fluorhydrique concentré avant le titrage pour donner un complexe incolore avec le fer (III) formé au cours du titrage. Durant le titrage, la solution, d'abord d'un brun jaunâtre, devient rouge violacé et enfin pourpre. Au point de virage, la couleur passe de pourpre à vert (5). Lorsqu'on utilise comme réactif de titrage une solution de sulfate ferreux ammoniacal 0,2 N, il n'est pas nécessaire d'effectuer une correction avec un blanc d'indicateur, en particulier si on emploie pour l'étalonnage un volume de solution de fer (II) à peu près identique à celui qu'exige le titrage de la prise (Remarque 1) (5). Cette correction est nécessaire si l'on utilise comme réactif de titrage une solution de fer (II) plus diluée (0,025-0,1 N par exemple) (8).
3. On devrait utiliser des creusets en nickel ou des creusets en fer moulé. Les creusets de fer ordinaire peuvent contenir d'importantes quantités de chrome.
4. Une moins grande quantité de peroxyde de sodium (5 g environ) sera nécessaire si on le mélange à environ 0,2 g de charbon de sucre finement pulvérisé. L'inflammation du charbon se produit après environ 30 secondes de chauffage et l'extérieur du creuset est brusquement porté au rouge sombre. La fusion complète exige au total près de 3 minutes. On augmente ainsi la durée de vie du creuset

en réduisant la période de contact avec le fondant en fusion (4).

5. Puisque le peroxyde réduit le chrome (VI) à l'état trivalent en milieu acide, il faut détruire le peroxyde résiduel en le faisant bouillir avant d'acidifier la solution. Une ébullition de 10 minutes suffit en général pour les solutions qui contiennent du fer, du manganèse ou d'autres catalyseurs de décomposition actifs (comme le nickel); en l'absence de ces éléments, il faut au moins 30 minutes. Dans ces conditions, le manganèse est presque complètement transformé en dioxyde (1).

6. Si la prise contient du tungstène et seulement des quantités modérées d'ions colorés (cuivre, nickel, et cobalt par exemple), il peut être avantageux d'employer à ce stade le diphénylaminesulfonate de sodium comme indicateur interne (Remarque 2) pour titrer le chrome (et le vanadium, s'il y a lieu) (Remarque 9), après avoir complexé comme suit le tungstène avec de l'acide fluorhydrique (5):

   En utilisant un papier tournesol, neutraliser de façon approximative la solution avec de l'acide sulfurique à 50 %, ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré, puis 40 mL d'acide sulfurique à 50 % et 5 mL d'acide nitrique concentré. Chauffer à ébullition pour dissoudre le dépôt de fer provenant du creuset, puis procéder à l'oxydation du chrome (et du manganèse), à la réduction du permanganate par le nitrite de sodium et à la destruction de l'excès de nitrite par l'urée tel que décrit. Ajouter 3 mL d'acide fluorhydrique concentré pour décolorer le fer (III), titrer le chrome (et le vanadium s'il y a lieu) jusqu'au point de virage vert clair (Remarque 2), puis, selon la teneur en chrome (III) (tel que décrit précédemment), procéder tel qu'indiqué à la nouvelle oxydation, puis au titrage du vanadium (Remarque 9).

   Si l'on utilise la méthode de titrage décrite précédemment en présence de plus de 50 mg de chrome, on devrait diluer à un volume donné la solution obtenue après le titrage du chrome et du vanadium avec de l'acide sulfurique à 5 % environ, puis prélever une partie aliquote de cette solution, renfermant 50 mg de chrome ou moins pour oxyder de nouveau et titrer le vanadium. Une quantité de chrome (III) supérieure à 50 mg environ masque le point de virage lorsqu'on utilise le diphénylaminesulfonate de sodium comme indicteur interne. On peut alors corriger en conséquence le résultat initial correspondant au chrome - vanadium.

   Puisque l'acide fluorhydrique se volatilise facilement dans les solutions bouillantes, il peut être nécessaire d'en ajouter une plus grande quantité pour garder le tungstène dissous lorsqu'on fait bouillir la solution pour dissoudre l'oxyde de fer ou oxyder le chrome. L'acide fluorhydrique maintient également le titane, le zirconium, le niobium, et le tantale en solution au cours du titrage. Il n'est pas recommandé d'effectuer un titrage potentiométrique en présence d'acide fluorhydrique, car il attaque les électrodes en verre.

7. Puisqu'il est difficile d'éliminer les dernières traces de peroxyde en faisant bouillir la solution alcaline (Remarque 5), une nouvelle oxydation de la solution après acidification permet de s'assurer que tout le chrome se trouve bien à l'état hexavalent avant le titrage. On ajoute la solution de permanganate de postassium (ou une petite quantité d'un sel de manganèse (II)) à la solution avant oxydation par le persulfate d'ammonium, pour s'assurer de la présence d'une certaine quantité de manganèse. L'oxydation complète du chrome se manifeste par l'apparition de la couleur du permanganate (1).

8. On ne devrait omettre d'oxyder et de titrer une nouvelle fois le vanadium que s'il est absolument certain que la prise ne contient pas de vanadium.

9. Si la prise contient une quantité modérée de vanadium (plus de 20 mg environ) et en l'absence de cérium, de sélénium, de tellure et de trioxyde de tungstène hydraté (qui occlut

le vanadium), on peut calculer la teneur en vanadium à l'aide de la formule suivante:

$$\% V = \frac{V \times N_{Fe(II)} \times 50,94}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où:

V = volume (mL) de la solution de sulfate ferreux ammoniacal requis pour le titrage potentiométrique du vanadium

$N_{Fe(II)}$ = normalité de la solution de sulfate ferreux ammoniacal

En l'absence des éléments interférents susmentionnés, de grandes quantités d'ions colorés (comme le cuivre, le nickel et le cobalt) et de plus de 50 mg environ de chrome (III) (Remarque 6) on peut aussi utiliser le diphénylaminesulfonate de sodium (Remarque 2) comme indicateur interne dans le titrage du vanadium (5). En présence du tungstène, on obtiendra de faibles résultats dans le dosage du vanadium, sauf si on complexe le tungstène avec de l'acide fluorhydrique avant le titrage tel que décrit dans la Remarque 6. L'omission de la correction avec un blanc d'indicateur ne fausse pas de façon appréciable le résultat du dosage du vanadium lorsqu'on titre avec une solution de sulfate ferreux ammoniacal 0,2 N et du diphénylaminesulfonate de sodium oxydé (8). On peut corriger le résultat à l'aide d'un blanc d'indicateur en opérant selon la méthode décrite à la Remarque 7 (p.589) du dosage du vanadium par la méthode volumétrique au sulfate ferreux ammoniacal. Si la prise ne contient qu'une faible quantité de vanadium, on devrait doser cet élément en utilisant le mode opératoire approprié décrit dans la méthode précitée (p.587).

CALCULS

Normalité de la solution de sulfate ferreux ammoniacal $[N_{Fe(II)}]$

$$= \frac{\text{masse de dichromate de potassium (g)}}{0,04904 \times V}$$

où:

V = volume (mL) de la solution de sulfate ferreux ammoniacal nécessaire au titrage du dichromate de potassium.

Équivalent en chrome (mg/mL) de la solution de sulfate ferreux ammoniacal (Cr_{EQ})

$$= N_{Fe(II)} \times \frac{1}{3} \times 52,00$$

$$\% Cr = \frac{(V_s - V_v) \times Cr_{EQ}}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où:

V_s = volume (mL) de la solution de sulfate ferreux ammoniacal requis par la prise

V_v = volume (mL) de la solution de sulfate ferreux ammoniacal requis par le vanadium, s'il y a lieu

$$\% Cr_2O_3 = 1,461 \times \% Cr$$

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut s'appliquer au dosage du chrome dans les ferro-chromes, les minerais de fer (9) et leurs produits de traitement. En l'absence d'une quantité appréciable de tungstène, elle s'applique aussi aux aciers et aux alliages de chrome non ferreux, après décomposition de la prise par un acide approprié (5,6).

RÉFÉRENCES

1. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry"; (Part II); New York, Interscience; 8:324-329; 1963.

2. Eppley, M. et Vosburgh, W.C. "The electrometric titration of dichromate with ferrous sulphate"; J Am Chem Soc 44:2148-2156; 1922.

3. Willard, H.H. et Gibson, R.C. "Determination of chromium and vanadium in ores and alloys after oxidation with perchloric acid"; Ind Eng Chem Anal Ed 3:88-93; 1931.

4. American Society for Testing and Materials. "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal-bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E342-71:828-830; 1971.

5. Willard, H.H. et Young, P. "New procedure for chromium and vanadium in alloy steels"; Ind Eng Chem Anal Ed 5:158-162; 1933.

6. Pigott, E.C. "Ferrous analysis - modern practice and theory" (2nd ed); London, Chapman and Hall; 147-155;159-160; 524; 530-531; 1953.

7. Furness, W. "The determination of chromium in chromite - Part I: Volumetric determination of chromate with special reference to the effects of vanadate and arsenate"; Analyst 75:2- 9; 1950.

8. Willard, H.H. et Young, P. "Indicators for determining chromium and vanadium in alloy steels: oxidized diphenylamine sulfonic acid and oxidized diphenylamine"; Ind Eng Chem Anal Ed 5:154-158; 1933.

9. Scott, W.W. et Furman, N.H. "Standard methods of chemical analysis" (5th ed); London, The Technical Press; 1:291-292; 1939.

DOSAGE DU CUIVRE DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR IODOMÉTRIE

PRINCIPE

Cette méthode est basée sur la séparation du cuivre d'avec certains éléments de la matrice en le précipitant sous forme de sulfure, si nécessaire, et sur la formation d'iodure cuivreux et d'iode après addition d'iodure de potassium à une solution légèrement acide de cuivre (II). On dose le cuivre en titrant l'iode libéré avec du thiosulfate de sodium, en présence de bifluorure d'ammonium et de thyodène (amidon soluble) comme indicateur interne. Les réactions correspondent aux équations suivantes:

$$2\ Cu^{+2} + 4\ I^{-} \rightarrow Cu_2I_2 + I_2$$

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\ NaI$$

GÉNÉRALITÉS

Méthode "rapide" à l'iodure

En présence de molybdène, de petites quantités de manganèse ou de quantités modérées de fer et en l'absence de vanadium, et de grandes quantités de chrome, de nickel, de cobalt et de matières insolubles dans l'acide, on décompose la prise par l'acide nitrique en présence de brome comme oxydant. On élimine ensuite la silice par volatilisation sous forme de fluorure, puis l'étain, l'arsenic, l'antimoine et le sélénium par volatilisation sous forme de bromures dans un milieu d'acide sulfurique. On neutralise ensuite la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium, on acidifie de nouveau avec de l'acide acétique. On dose le cuivre de la solution résultante comme décrit ci-dessus.

Méthode "longue" à l'iodure

En présence de vanadium et de grandes quantités de fer, de manganèse, de chrome, de nickel et de cobalt, on décompose la prise comme décrit ci-dessus et la silice, l'étain, l'arsenic, l'antimoine et le sélénium sont éliminés par volatilisation dans un milieu d'acide perchlorique. On précipite ensuite les éléments des groupes de cuivre et de l'arsenic sous forme de sulfures dans un milieu d'acide chlorhydrique-acide tartrique dilués et on les sépare par filtration, d'avec les éléments ci-dessus. Après dissolution du précipité de sulfures mixtes et du papier filtre par les acides nitrique et perchlorique, on évapore la solution à sec et l'on dissout les sels dans de l'eau. On dose enfin le cuivre de la solution résultante comme décrit ci-dessus.

INTERFÉRENCES

Le fer (III), le molybdène (VI), le vanadium (V), le sélénium, le tellure et les agents oxydants (comme l'acide nitrique, les oxydes d'azote, le chrome (VI), le manganèse (VII), le brome et le chlore) interfèrent dans le dosage du cuivre, car ils réagissent aussi avec l'iodure de potassium pour donner de l'iode libre qui est ultérieurement réduit par le thiosulfate de sodium (1,3,8). L'arsenic (V) et l'antimoine (V) interfèrent de façon analogue si le titrage est réalisé dans un milieu acide de concentration moyenne (c'est-à-dire dont le pH est inférieure à 3,5 environ) (1,2). L'arsenic (III) et l'antimoine (III) interfèrent en réagissant avec l'iode libéré (1,2,6,7). De grandes quantités d'ions colorés (c'est-à-dire chrome (III), nickel et cobalt) interfèrent en masquant le point de virage au cours du titrage.

Le plomb, le bismuth et l'argent réagissent avec l'iodure de potassium pour former des iodures insolubles; toutefois les quantités modérées de ces éléments ne provoquent pas d'interférences. On peut réduire l'interférence due aux quantités considérables en ajoutant un grand excès d'iodure de potassium (6).

On évite l'interférence due à l'arsenic et à l'antimoine en oxydant ces éléments à l'état pentavalent avec du brome et en effectuant le titrage dans un milieu faiblement acide (c'est-à-dire dont le pH est supérieur à 3,5). On peut supprimer l'interférence provenant de l'arsenic, de l'antimoine et du sélénium en volatilisant ces

éléments sous forme de bromures dans un milieu d'acide bromhydrique-acide perchlorique (ou sulfurique). On peut éviter l'interférence due au fer (jusqu'à 200 mg environ) dans la méthode "rapide" à l'iodure et à celle de grandes quantités de molybdène dans ces deux types de méthodes à l'iodure en complexant ces éléments sous forme de fluorures par du bifluorure d'ammonium (1,4).

En l'absence de fer, le manganèse (II) n'interfère dans aucune des deux méthodes à l'iodure. Cependant, en présence de fer (c'est-à-dire avec la méthode "rapide" à l'iodure), on obtient des résultats élevés dans le dosage du cuivre, probablement parce que le manganèse catalyse la réaction entre le fer (III) et l'ion iodure et en augmente la vitesse, et inhibe par la suite la complexation complète du fer (III) par le bifluorure d'ammonium (1,7). Quelques mg de manganèse (II) en présence de fer ne faussent pas de façon considérable le résultat du dosage du cuivre (7).

On élimine l'interférence due à de grandes quantités de fer, de vanadium, de chrome, de nickel et de cobalt, dans la méthode "longue" à l'iodure, en séparant le cuivre de ces éléments et du tungstène, de l'aluminium et du zinc par précipitation sous forme de sulfure dans un milieu d'acide chlorhydrique d'environ 0,5 M. On élimine les oxydes d'azote, le brome et le chlore en faisant bouillir la solution ou en l'évaporant jusqu'aux fumées de l'acide sulfurique.

L'or, le platine et le palladium (d'une teneur allant jusqu'au dixième de la quantité de cuivre présente) (4), ainsi que le zinc, le cadmium, le mercure, l'étain et l'uranium ne créent pas d'interférences (3,6,7). De grandes quantités d'acétate d'ammonium interfèrent en diminuant la vitesse de la réaction entre le cuivre (II) et l'iodure de potassium (1,6).

CHAMP D'APPLICATION

Ces méthodes s'appliquent aux échantillons contenant environ 0,2 % ou plus de cuivre.

SOLUTION ÉTALON DE THIOSULFATE DE SODIUM 0,1 N (0,1 M). Dissoudre 49,636 g de thiosulfate de sodium pentahydraté ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) dans environ 1 500 mL d'eau préalablement bouillie et refroidie, puis diluer à 2 litres (Remarque 1).

SOLUTION ÉTALON DE CUIVRE à 10 mg/mL. Dissoudre 1,0000 g de cuivre métallique pur dans 25 mL d'acide nitrique à 50 %, ajouter 15 mL d'acide sulfurique à 50 % et évaporer la solution jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer à l'eau les parois du bécher et évaporer de nouveau la solution aux fumées afin de s'assurer de l'élimination complète de l'acide nitrique. Refroidir, ajouter environ 25 mL d'eau, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels, refroidir puis diluer à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'INDICATEUR THYODÈNE (AMIDON SOLUBLE) à 5 % *m/V*. Dissoudre dans l'eau des fractions de 5 g de thyodène de potassium puis diluer à 100 mL. La solution doit être fraîche.

SOLUTION D'IODURE DE POTASSIUM à 50 % *m/V*. (Fraîchement préparée).

SOLUTION DE THIOCYANATE DE SODIUM à 40 % *m/V*.

SOLUTION DE BIFLUORURE D'AMMONIUM à 40 % *m/V*. Placer 100 g du réactif (NH_4HF_2) dans un bécher de 250 mL en plastique, ajouter environ 200 mL d'eau et agiter jusqu'à dissolution du réactif. En utilisant un entonnoir en plastique, filtrer la solution, si nécessaire, dans un flacon en plastique marqué à 250 mL et diluer à la marque avec de l'eau.

SOLUTION DE BROME à 20 % *V/V* dans un tétrachlorure de carbone.

EAU DE BROME. Eau saturée en brome.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % ET à 1 % *V/V*.

SULFURE D'HYDROGÈNE GAZEUX (cylindre).

SOLUTION DE LAVAGE AU SULFURE D'HYDROGÈNE. Acide chlorhydrique à 1 % saturé en sulfure d'hydrogène.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE THIOSULFATE DE SODIUM

Transvaser une partie aliquote de 10-20 mL de la solution étalon de cuivre dans un Erlenmeyer de 300 mL et diluer à 100 mL environ avec de l'eau. En utilisant un papier tournesol (Remarque 2), ajouter goutte à goutte suffisamment d'hydroxyde d'ammonium concentré pour obtenir une solution juste ammoniacale (Remarque 3), puis ajouter 8 mL d'acide acétique concentré et 5 mL de la solution de bifluorure d'ammonium à 40 %. Mélanger bien la solution et la refroidir à température ambiante dans un bain d'eau. Ajouter 10 mL de la solution d'iodure de potassium à 50 % fraîchement préparée (Remarque 4), bien mélanger et, tout en agitant le flacon, titrer immédiatement la solution avec la solution étalon de thiosulfate de sodium, jusqu'à la disparition presque complète de la couleur brune de l'iode libéré et la coloration de la solution en jaune pâle. Ajouter 5 mL de solution de thyodène à 5 % et titrer soigneusement, goutte à goutte, jusqu'à la disparition complète de la couleur bleue de l'amidon iodé, puis ajouter 2,5 mL de la solution de thiocyanate à 40 % (Remarque 5), bien mélanger et continuer jusqu'à l'obtention d'une solution d'un blanc pur (Remarque 6). Déterminer la normalité de la solution de thiosulfate de sodium, puis calculer l'équivalent de cuivre (mg/mL) (1 mL de solution de thiosulfate de sodium 0,1 N ≡ 6,354 mg de cuivre) (Remarque 7).

MODES OPÉRATOIRES

Méthode "rapide" à l'iodure en présence de molybdène, de quelques mg de manganèse et jusqu'à 200 mg de fer environ (absence de vanadium et de grandes quantités de chrome, de nickel, de cobalt, ou de matières insolubles dans les acides).

Placer 0,2-1 g d'échantillon en poudre renfermant jusqu'à 200 mg de cuivre environ, dans un bécher de 250 mL en Téflon. Couvrir le bécher d'un couvercle en Téflon et ajouter 15 mL d'acide nitrique concentré et 5 mL de solution de brome à 20 % dans le tétrachlorure de carbone. Laisser reposer 15 min puis chauffer à feu doux pour éliminer le brome et le tétrachlorure de carbone. Ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 50 %, chauffer jusqu'à la fin du dégagement des oxydes d'azote, enlever le couvercle, ajouter 3 mL d'acide fluorhydrique concentré et 10-15 mL d'acide bromhydrique concentré, et évaporer soigneusement la solution aux fumées d'annydride sulfurique. Refroidir, rincer à l'eau les parois du bécher, puis évaporer à nouveau la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour s'assurer de l'élimination complète des acides fluorhydrique et nitrique. Refroidir, ajouter environ 25 mL d'eau, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles, et, si nécessaire (Remarque 8), filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) dans un Erlenmeyer de 300 mL. Bien laver le bécher, le papier et le résidu avec une solution chaude d'acide sulfurique à 1 %, puis jeter le papier et le résidu.

Ajouter 5 mL d'eau de brome au filtrat, faire bouillir vigoureusement pour chasser le brome en excès, puis évaporer à 100 mL environ. En utilisant un papier tournesol (Remarques 2 et 9), ajouter goutte à goutte suffisamment d'hydroxyde d'ammonium concentré, pour que la solution soit juste ammoniacale, puis ajouter 8 mL d'acide acétique concentré et 5 mL de la solution de bifluorure d'ammonium à 40 % (Remarque 10). Bien mélanger, puis refroidir la solution à la température ambiante dans un bain d'eau. Ajouter 10 mL de solution d'iodure de potassium à 50 % (Remarque 11) puis titrer immédiatement l'iode libéré tel que décrit précédemment (Remarque 12).

Méthode "longue" à l'iodure en présence de vanadium, de plus de 200 mg de fer environ ou de grandes quantités de manganèse, de chrome, de nickel et de cobalt

Après la décomposition de la prise tel que décrit précédemment, en utilisant 10 mL d'acide perchlorique concentré au lieu d'acide sulfurique (Remarque 13), après l'évaporation de la solution à 3-4 mL et dissolution des sels solubles dans l'eau, transvaser la solution et les matières insolubles éventuellement présentes dans un bécher en pyrex de 400 mL, puis, sans cuire, évaporer la solution à sec. Ajouter au résidu 20 mL d'eau et 7 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles (Remarque 14).

Ajouter 5 g d'acide tartrique (Remarque 15), diluer à 100 mL environ avec de l'eau, puis porter la solution à ébullition. Faire barboter du sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 15 minutes pour précipiter le cuivre et les autres éléments des groupes du cuivre et de l'arsenic, puis diluer la solution à 150 mL environ avec de l'eau chaude. Maintenir l'arrivée de sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 15 minutes encore pour s'assurer de la précipitation complète du cuivre. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 42) (Remarque 16), puis bien laver le bécher, le papier et le précipité avec la solution froide de lavage au sulfure d'hydrogène. Jeter le filtrat et les solutions de lavage et transférer le papier dans le bécher où la précipitation a été effectuée. Essuyer la partie supérieure interne de l'entonnoir à l'aide d'un petit morceau de papier filtre humide et placer celui-ci dans le bécher contenant le papier et le précipité. Ajouter des volumes de 10 mL d'acides nitrique et perchlorique, couvrir le bécher et faire bouillir le mélange pour décomposer le papier et le précipité. Évaporer la solution jusqu'aux fumées d'acide perchlorique, enlever le couvercle et évaporer la solution à sec (Remarque 17). Refroidir, ajouter environ 20 mL d'eau et 3 gouttes d'acide sulfurique à 50 %, puis chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Si nécessaire (Remarque 8), filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) dans un Erlenmeyer de 300 mL, puis bien laver le bécher, le papier et le résidu avec de l'acide sulfurique à 1 %. Jeter le papier et le résidu. Diluer la solution obtenue à 100 mL environ avec de l'eau. Procéder à la neutralisation (Remarque 18), à l'addition d'acide acétique, des solutions de bifluorure d'ammonium et d'iodure de potassium, puis au titrage de l'iode libéré tel que décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. En raison de l'instabilité des solutions de thiosulfate de sodium en présence de thiobactéries, on devrait préparer la solution étalon dans un milieu de stérilité raisonnable. Si la solution est préparée avec un réactif pur et une eau convenable et conservée dans un milieu stérile, elle devrait rester stable pendant quelques mois. Si du soufre précipite au moment de la préparation ou après une période de repos, jeter la solution et en préparer une nouvelle. Le flacon de stockage devrait être bien nettoyé et désinfecté à l'aide d'une solution de nettoyage chaude à base d'acide chromique (9).
2. Humecter la bande de papier tournesol et la placer verticalement dans le flacon pour qu'environ le tiers de sa longueur soit immergé dans la solution. Puisque les solutions de cuivre légèrement ammoniacales ont une couleur bleu foncé, cette technique facilite la détection ultérieure du point où la solution devient juste ammoniacale.
3. On devrait éviter d'utiliser un excès d'hydroxyde d'ammonium, car les quantités excessives d'acétate d'ammonium, formé au cours de la nouvelle acidification de la solution par l'acide acétique, interfèrent dans le titrage final de l'iode libéré (1,6).
4. On devrait titrer la solution immédiatement après l'addition de l'iodure de potassium pour éviter l'erreur résultant de la perte d'iode par volatilisation et de la libération d'iode par oxydation de l'ion iodure au contact de l'air, suivant la réaction:

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O.$$

La vitesse d'oxydation de l'ion iodure au contact de l'air augmente avec l'acidité ou encore sous l'effet de la lumière solaire. Par conséquent, on ne devrait pas effectuer le titrage en présence de lumière solaire directe et les solutions contenant un iodure devraient être préparées juste avant usage ou conservées dans des flacons bruns (8). Une autre possibilité serait d'utiliser 5 g d'iodure de potassium solide au lieu d'une solution à 50 %.
5. On peut négliger l'addition de la solution de thiocyanate de potassium, mais sa présence permet d'obtenir un virage plus net et plus précis. Le précipité d'iodure cuivreux, formé lorsqu'on ajoute l'iodure de potassium,

tend à absorber une certaine quantité d'iode, nuisant ainsi à la netteté du virage et faussant quelque peu le résultat. L'addition d'un thiocyanate soluble transforme l'iodure cuivreux couleur chamois en thiocyanate cuivreux blanc, moins soluble, qui libère l'iode absorbé et donne par la suite lieu à un virage au blanc pur au lieu d'un blanc jaunâtre (10)

6. Une fraction de 20 mL de la solution de cuivre (c'est-à-dire 200 mg de cuivre) exige 31,48 mL de solution de thiosulfate de sodium 0,1 N.
7. Puisque la concentration des solutions de thiosulfate de sodium varie lentement au repos (Remarque 1), on devrait étalonner périodiquement la solution étalon. Si la concentration a diminué de plus de 1 % environ, une nouvelle solution devrait être préparée. Une fois la décomposition amorcée, elle se poursuit d'habitude rapidement (9).
8. En présence d'une faible quantité de matières insolubles dans les acides (sulfate de plomb, par exemple), transvaser directement la solution dans l'Erlenmeyer, la diluer à 100 mL avec de l'eau et procéder tel que décrit. On peut utiliser des bécners ouverts pour le titrage de l'iode libéré, mais on recommande d'employer des Erlenmeyers, afin de réduire l'erreur due à la volatilisation de l'iode (8).
9. Au lieu d'utiliser un papier tournesol, on peut neutraliser avec soin la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium, jusqu'à ce que tout le fer présent ait précipité sous forme d'oxyde hydraté brun et que la solution devienne d'un vert brunâtre en raison de la formation des premières traces du complexe bleu cuivre-ammoniac. Si l'on utilise cette technique et qu'on ajoute trop d'hydroxyde d'ammonium, la solution deviendra d'un bleu foncé. Dans ce cas, ajouter suffisamment d'acide sulfurique à 10 % pour retrouver la couleur vert brun, puis ajouter 8 mL d'acide acétique concentré et 5 mL de solution de bifluorure d'ammonium à 40 % (Remarque 10) et procéder tel que décrit (11).
10. La complexation de 200 mg de fer exige environ 2 g de bifluorure d'ammonium. Le précipité d'oxyde ferrique hydraté devrait se dissoudre complètement après l'addition de la solution de bifluorure d'ammonium et l'agitation du mélange. Deux causes peuvent empêcher sa dissolution: une trop grande quantité d'hydroxyde d'ammonium ou trop peu de solution de bifluorure d'ammonium. Il peut être nécessaire d'ajouter une quantité supplémentaire de solution de bifluorure si la prise contient une quantité appréciable d'aluminium ou de molybdène ou si la solution est encore jaune en raison de la présence de fer (III) non complexé. L'aluminium forme avec le bifluorure d'ammonium un fluorure insoluble qui, en grande quantité, peut occlure le cuivre et ralentir le titrage (1,3,4,7).
11. Puisque le plomb, le bismuth et l'argent réagissent avec l'iodure, un plus grand volume de solution d'iodure de potassium peut être nécessaire, si ces éléments sont présents en grande quantité (6).
12. La couleur bleue de l'amidon iodé ne devrait pas réapparaître avant 10-15 minutes après le point de virage. La réapparition rapide de cette couleur peut être due à l'addition d'une trop grande quantité d'hydroxyde d'ammonium, d'une trop faible quantité de bifluorure d'ammonium (Remarque 10) ou encore à une acidité insuffisante (c'est-à-dire un pH supérieure à 5,5 environ). La réaction entre le cuivre (II) et l'ion iodure est lente aux pH élevés (1,7,12).
13. On recommande d'utiliser l'acide perchlorique au lieu de l'acide sulfurique pour décomposer la prise car les perchlorates de fer, de plomb et surtout de chrome sont beaucoup plus solubles que les sulfates correspondants.
14. En présence d'une quantité importante de résidu insoluble dans les acides, ou si l'on présume la présence de cuivre dans le résidu, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 30) dans un bécher de 400 mL, et transvaser quantitativement le résidu sur le papier filtre. Bien laver le papier et le résidu à

l'eau chaude, puis traiter comme suit le papier et le résidu:

Placer le papier et le résidu dans un creuset en porcelaine de 30 mL, brûler le papier et calciner à faible température. Faire fondre le résidu avec 1-2 g de pyrosulfate de potassium, refroidir, puis placer le creuset dans un bécher de 250 mL contenant environ 75 mL d'eau. Chauffer à feu doux jusqu'à la désagrégation complète du produit fondu, puis enlever le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau chaude. Si nécessaire, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 30) dans le bécher contenant le filtrat initial et bien rincer le bécher et le papier avec de l'eau chaude. Jeter le papier. Évaporer la solution à 75 mL environ puis procéder tel que décrit.

15. On peut omettre l'addition d'acide tartrique, en l'absence de vanadium et si la prise ne contient qu'une faible quantité de tungstène.
16. Puisque le sulfure cuivreux s'oxyde ou devient colloïdal facilement, on devrait garder le papier filtre constamment rempli de solution au moins aux deux tiers durant la filtration et le lavage, pour éviter une exposition anormale du précipité de sulfure à l'air (13).
17. Si la prise contient une quantité appréciable de fer, de vanadium, de chrome, de nickel, ou de cobalt, ajouter 20 mL d'eau et 7 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Si nécessaire (Remarque 15), ajouter 1-2 g d'acide tartrique, diluer la solution à 100 mL environ avec de l'eau, puis précipiter de nouveau, filtrer et laver le sulfure de cuivre tel que décrit pour éliminer les éléments occlus. Après avoir dissous le papier et le précipité aux acides nitrique et perchlorique et évaporé la solution à sec, procéder tel que décrit.
18. Il faut utiliser un papier tournesol pour la neutralisation et la nouvelle acidification à ce stade. On ne peut pas employer la méthode décrite à la Remarque 9, car la solution ne contient plus de fer susceptible de jouer le rôle d'indicateur interne.

CALCULS

Normalité de la solution de thiosulfate de sodium (N_{NaTS})

$$= \frac{\text{masse de cuivre dans la partie aliquote prélevée (g)}}{0,06354 \times V}$$

où:

V = volume (mL) de la solution de thiosulfate de sodium requis par l'iode libéré par le cuivre

Équivalent en cuivre (mg/mL) de la solution de thiosulfate de sodium (Cu_{EQ})

$$= N_{NaTS} \times 63,54$$

ou encore:

$$= \frac{\text{masse de cuivre dans la partie aliquote prélevée (g)}}{V}$$

où:

V = même définition que précédemment

$$\% \text{ Cu} = \frac{V_S \times Cu_{EQ}}{\text{masse de la prise (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de la solution de thiosulfate de sodium requis par la prise

RÉFÉRENCES

1. Park, B. "The iodide method for copper" Ind Eng Chem Anal Ed 3:77-82; 1931.

2. Crowell, W., Hillis, T.E., Rittenberg, S.C. et Evenson, R.F. "Iodometric determination of copper: adjustement of hydrogen-ion concentration"; ibid 8:9-11; 1936.

3. Scott, W.W. et Furman, N.H. "Standard methods of chemical anlysis" (5th ed); London, The Technical Press; 1:368-372; 1939.

4. Young, R.S. "Industrial inorganic analysis"; New York, Wiley; 100-106; 1953.

5. Foote, H.W. "Standardization of thiosulfate solutions by means of copper and copper sulfate"; J Am Chem Soc 60:1349-1350; 1938.

6. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 248-249; 1953.

7. Kolthoff, I.M. et Sandell, E.B. "Textbook of quantitative inorganic analysis" (Revised ed); New York, MacMillan; 630-634; 1948.

8. Kolthoff, I.M. et Belcher, R. "Volumetric analysis"; New York, Interscience; III:199-208, 213; 1957.

9. Référence 8 ci-dessus, p. 230.

10. Foote, H.W. et Vance, J.E. "Modified iodometric method of determining copper"; J Am Chem Soc 57:845-847; 1935.

11. Goetz, C.A., Dienl, H et Hach, C.C. "Use of perchloric acid in determination of copper in sulfide ores" Anal Chem 21:1520-1521; 1949.

12. Furnam, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:404; 1962.

13. Référence 6 ci-dessus, p. 252.

DOSAGE DU FLUORURE DANS LA FLUORINE, LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT, LES ROCHES SILICATÉES (SOLUBLES DANS LES ACIDES ET RÉFRACTAIRES), LES ROCHES CARBONATÉES, L'ARGILE, LE SCHISTE ARGILEUX ET LES MINÉRAUX FLUORÉS, PAR TITRAGE AMPÉROMÉTRIQUE AVEC DU NITRATE DE THORIUM APRÈS DISTILLATION SOUS FORME D'ACIDE HEXAFLUOSILICIQUE

PRINCIPE

On dose le fluorure par titrage ampérométrique avec du nitrate de thorium dans une solution presque neutre (pH 7-7,5) d'électrolyte - support formé de chlorure de potassium 0,1 M (1,2), suivant la réaction

$$2H_2SiF_6 + 3Th(NO_3)_4 = 6H_2O + 3ThF_4^{+} + 12HNO_3 + 2H_2SiO_3,$$

après avoir séparé le fluorure par distillation sous forme d'acide hexafluosilicique dans un milieu d'acide perchlorique (3,4).

GÉNÉRALITÉS

On décompose les concentrés de fluorine et d'uranium avec de l'acide perchlorique. On décompose les minerais et leurs produits de traitement par fusion avec du peroxyde de sodium, le produit de fusion est traité par digestion dans l'eau et la solution est finalement acidifiée avec de l'acide perchlorique. Le fluor est alors séparé des éléments de matrice par distillation par entraînement à la vapeur sous forme d'acide hexafluosilicique. On titre enfin le fluorure contenu dans le distillat avec une solution de nitrate de thorium.

On décompose les roches silicatées (solubles dans les acides et réfractaires), les roches carbonatées, l'argile, le schiste argileux et les minéraux fluorés par fusion avec du carbonate de sodium, puis le produit fondu est traité par digestion dans l'eau. On élimine les carbonates et les oxydes hydratés insolubles par filtration, puis on précipite la silice du filtrat sous forme de silicate de zinc qui est séparé du fluorure de sodium soluble par filtration. On sépare ensuite le fluor contenu dans le filtrat d'avec les sels de sodium, la silice résiduelle, l'aluminium, les sulfates et les phosphates par distillation par entraînement à la vapeur et on le dose tel que décrit précédemment.

INTERFÉRENCES

Le titane, le zirconium, le hafnium, le fer, l'aluminium, le magnésium, le bore, le plomb, l'uranium, le bismuth, l'antimoine, les alcalino-terreux et les éléments de terres rares interfèrent dans le dosage du fluor, parce qu'ils forment des fluorures insolubles ou faiblement solubles ou des complexes relativement stables avec l'ion fluorure. Les anions qui forment des composés insolubles, des composés solubles non-dissociés ou des complexes stables avec le thorium (tels que les sulfates, sulfites, sulfures, phosphates, carbonates, chlorures, bromures, iodures, arsenites et arsenates) interfèrent également selon leur teneur (3,5-12).

On sépare le fluor de la plupart des éléments et anions interférant précités, ainsi que de divers autres éléments (cérium (IV), scandium (III), thorium (IV), béryllium, cadmium, chrome (III), cobalt, cuivre, gallium (III), indium (III), germanium, sodium, potassium, lithium, manganèse (II), mercure (II), molybdène (VI), tungstène (VI), nickel, niobium, tantale, platine, rhénium (VII), rhodium (III), sélénium (IV), tellure (IV), argent, thallium (I), étain (II) et zinc) par distillation du fluor sous forme d'acide hexafluosilicique (ou d'un mélange d'acide fluorhydrique et de tétrafluorure de silicium) à partir d'un milieu d'acide perchlorique à une température (température de la solution) de 135°C environ (3,4,11,13).

Le soufre libre et les sulfures, en particulier le soufre des pyrites, donnent lieu à des résultats élevés dans le dosage du fluor, car ils sont oxydés au cours de la décomposition de la prise et qu'ils co-distillent sous forme d'oxydes de soufre qui se transforment en ions sulfite et

sulfate dans le distillat, qui réagissent ensuite avec le nitrate de thorium (9,14). Les halogénures, les nitrates et les carbonates co-distillent sous forme d'acides ou de gaz libres, respectivement sous forme d'acide nitrique et de dioxyde de carbone (7,9). Les borates subissent en partie une co-distillation sous forme de trifluorure de bore qui interfère en raison de la formation d'acide fluoborique non ionisé dans le distillat (9,11). Les grandes quantités de phosphates subissent en partie une co-distillation (des microgrammes) sous forme d'acide phosphorique qui réagit quantitativement avec le nitrate de thorium (9,10).

Les grandes quantités de composés organiques peuvent interférer au cours de la distillation en provoquant une réaction explosive avec l'acide perchlorique (3,4). De grandes quantités de composés de bore, de zirconium et de silice gélatineuse produites au cours de la décomposition de la prise, retardent la volatilisation du fluorure. L'aluminium retarde aussi la volatilisation du fluorure car il forme un complexe de fluorure d'aluminium soluble dans les acides, qui réduit de beaucoup la pression partielle des fluorures dans la phase gazeuse au-dessus de la solution du ballon de distillation (13).

On peut éviter les interférences dues aux composés organiques, au soufre libre et aux sulfures en calcinant la prise à 500-600°C en présence d'oxyde de calcium comme agent de rétention des fluorures volatiles (2,7,14); on peut encore minimiser ces interférences en oxydant les composés en question avec du permanganate de potassium avant la distillation (9). On peut empêcher que les grandes quantités de chlorures, ne co-distillent sous forme d'acide chlornydrique ou de chlore libre en les transformant en chlorure d'argent insoluble (4,8). On peut réduire la co-distillation des phosphates en distillant le fluor à une température inférieure (225°C environ) (15), ou bien encore, on peut éliminer l'interférence due aux phosphates co-distillés, en redistillant le fluor du distillat initial (4,9,10). On peut réaliser la distillation complète des fluorures en présence de quantités modérées de composés du bore, de silice, d'aluminium, de zirconium, à condition de recueillir au moins 500 mL de distillat (3,4,11).

On peut supprimer l'interférence due à des grandes quantités de silice, ainsi que celle due à l'aluminium, en séparant la silice du fluor sous forme de silicate de zinc insoluble dans un milieu alcalin, après avoir décomposé la prise par fusion avec du carbonate de sodium; dans ces conditions, l'aluminium est séparé du fluor sous forme d'oxyde hydraté (3,11,16). On obtient des résultats légèrement faibles dans le dosage du fluor avec la méthode précédente parce que le précipité mixte silicate de zinc - oxyde d'aluminium hydraté retient une petite quantité de fluor. On peut réduire cette erreur due à la rétention du fluorure en le récupérant du précipité mixte par distillation. On obtient également de faibles résultats si la prise contient à la fois du calcium et des phosphates, parce que le fluorure de calcium, qui se trouve initialement dans la prise ou qui se forme au cours de la fusion, ne se transforme pas complètement en fluor soluble en réagissant avec la solution de carbonate de sodium. En l'absence de phosphates, le fluor présent sous forme de fluorure de calcium se transforme complètement en fluor soluble (11).

On supprime l'interférence due au dioxyde de carbone, qui se transforme en ion carbonate lorsqu'on neutralise le distillat avec l'hydroxyde de sodium, par élimination de ce gaz, avant le réglage de pH, en faisant barboter de l'azote gazeux dans le distillat.

De grandes quantités de perchlorates, qui co-distillent sous forme d'acide perchlorique, ainsi que des quantités modérées de chlorures, de bromures, d'iodures et de nitrates n'interfèrent pas dans le titrage ampérométrique (1). Des quantités de sulfates et de borates allant respectivement jusqu'à 2 mg et 10 mg environ ne faussent pas considérablement le résultat du dosage du fluor (1,11). Les grandes quantités de borates produisent des interférences (11).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux échantillons qui contiennent 0,04 % environ ou plus de fluor. On peut également analyser avec une précision raisonnable des matériaux à plus faibles teneurs, à condition d'évaporer le distillat à un petit volume et de titrer toute la solution.

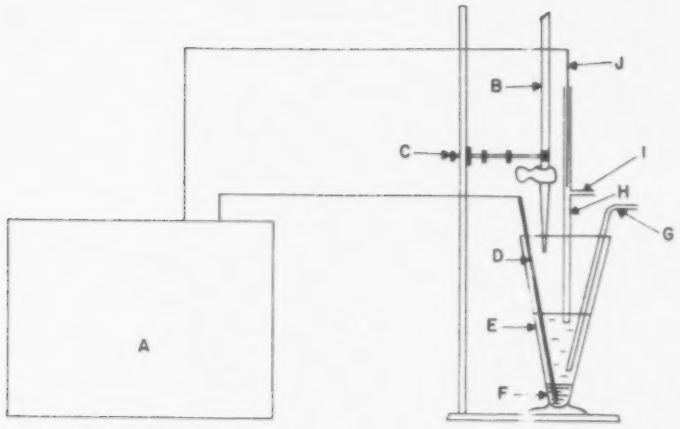

Fig. 1 - Appareillage de titrage ampérométrique du fluorure

A - Polarographe manuel
B - Burette (10 mL)
C - Pince
D - Fil de platine assurant le raccordement au polarographe
E - Récipient de titrage (verre gradué de pharmacie de 125 mL en matière plastique transparente)
F - Anode à bain de mercure
G - Tube de plastique amenant l'azote, relié par un tuyau de caoutchouc au réservoir de mercure d'azote par l'intermédiaire d'un robinet à pointeau
H - Électrode à gouttes de mercure
I - Tube d'alimentation en mercure de l'électrode à gouttes relié au réservoir de mercure par un tuyau en caoutchouc
J - Fil de platine assurant le raccordement au pologrophe

APPAREILLAGE

APPAREILLAGE DU TITRAGE AMPÉROMÉTRIQUE DU FLUORURE. La Figure 1 illustre un montage typique. Le raccord D du polarographe consiste en un fil de platine enfermé, à l'exception de son extrémité, dans une enveloppe de verre et baignant dans du mercure. On peut augmenter, si nécessaire, l'amortissement du polarographe manuel en plaçant un condensateur de 4 000 microfarads aux bornes du galvanomètre.

APPAREILLAGE DE DISTILLATION DU FLUORURE. Illustré à la Figure 2. On réduit les fuites dans le montage de la Figure 2 en utilisant si possible des joints rodés coniques et sphériques et en lubrifiant ces joints ainsi que l'ensemble des robinets avec de la graisse à base de silicone.

BÉCHERS DE 350 mL ACIER INOXYDABLE.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE NITRATE DE THORIUM 0,1 N (0,025 M). Dissoudre 13,8055 g de nitrate de thorium tétranydraté $[Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O]$ dans de l'eau et diluer à 1 litre. Avant usage, faire barboter de l'azote dans la solution obtenue pendant 30-40 minutes afin d'éliminer l'oxygène dissous.

SOLUTION ÉTALON DE NITRATE DE THORIUM 0,01 N (25×10^{-4} M). Diluer 50 mL de la solution 0,1 N à 500 mL avec de l'eau et avant usage, éliminer l'oxygène tel que décrit précédemment.

SOLUTION ÉTALON DE FLUORURE 0,07 mg/mL. Placer 0,3868 g de fluorure de sodium (séché à 110°C pendant 1 heure) ou 0,2389 g de fluorure de lithium pur dans un bécher de 250 mL en plastique. Ajouter environ 100 mL d'eau et tourner le bécher jusqu'à la dissolution du fluorure. Transvaser la

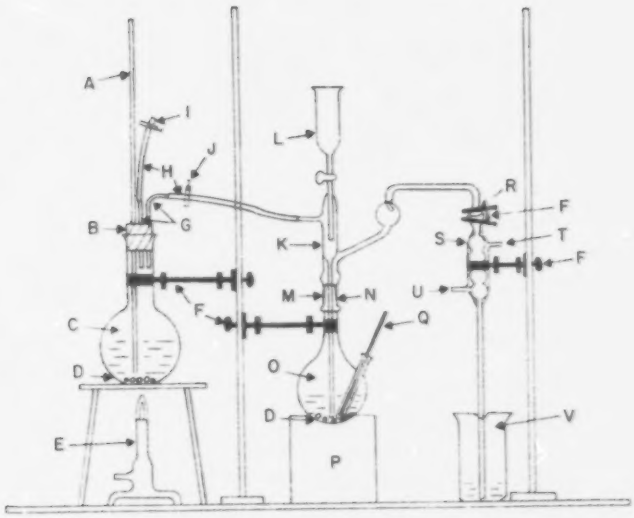

Fig. 2 - Appareillage de distillation du fluorure

A - Tube de sûreté permettant de limiter la pression (600 mm de long environ)
B - Bouchon de caoutchouc
C - Ballon générateur de vapeur d'eau (type Florence, de 1 litre)
D - Billes de verre
E - Brûleur
F - Pince
G - Tube de verre permettant l'évacuation de la vapeur
H - Tuyau de caoutchouc
I - Pince à vis
J - Pince à vis
K - Allonge de distillation
L - Entonnoir pour l'addition d'acide (capacité de 75 mL environ)
M - Joint rodé (type femelle)
N - Joint rodé (type mâle)
O - Ballon de distillation (type Claison modifié, de 500 mL)
P - Élément chauffant
Q - Thermomètre (0 à 150°C)
R - Joint rodé sphérique
S - Réfrigérant
T - Sortie d'eau
U - Entrée d'eau
V - Bécher collecteur (de 600 mL en plastique).

solution obtenue dans un flacon volumétrique de 250 mL et ajouter 12,5 mL de solution de chlorure de potassium 2 M. Diluer au trait de jauge avec de l'eau, bien mélanger et transvaser immédiatement la solution dans un bouteille en plastique (Remarque 1).

SOLUTION DE CHLORURE DE POTASSIUM 2 M. Dissoudre 149 g de réactif dans de l'eau et diluer 1 litre.

SOLUTION DE CHLORURE DE POTASSIUM 0,1 M. Diluer 25 mL de la solution 2 M à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM (exempte de carbonate) 0,1 M. Dissoudre 2,000 g de réactif dans de l'eau et diluer à 500 mL. Utiliser une solution fraîchement préparée.

ACIDE CHLORHYDRIQUE 0,1 M. Diluer 4,28 mL d'acide chlorhydrique concentré à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE PERCHLORATE DE ZINC à 20 % m/v.

Dissoudre 10 g d'oxyde de zinc dans 112 mL d'acide perchlorique concentré, puis ajouter 50 mL d'eau.

SOLUTION DE PERCHLORATE D'ARGENT à 50 % *m/V*. Placer 10,24 g de nitrate d'argent dans un bécher de 250 mL, puis ajouter environ 20 mL d'eau et 15 mL d'acide perchlorique concentré. Tourner le bécher jusqu'à la dissolution de sel puis évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Rincer à l'eau les parois de bécher, puis évaporer de nouveau la solution aux fumées pour s'assurer de l'élimination complète de l'acide nitrique. Transvaser la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 25 mL, refroidir et diluer au trait de jauge avec de l'eau.

SOLUTION SATURÉE DE PERMANGANATE DE POTASSIUM.

SOLUTION DE CARBONATE DE SODIUM à 2 % *m/V*.

MERCURE. Ayant subi une triple distillation.

AZOTE (exempt d'oxygène).

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE NITRATE DE THORIUM

Transvaser une partie aliquote de 25 mL (Remarque 2) de la solution-étalon de fluor dans le récipient de titrage E. (Fig. 1), ajouter environ 5 mL de mercure, puis faire barboter de l'azote dans la solution pendant 5 minutes environ pour éliminer l'oxygène dissous. Introduire le raccordement D, au fil de platine, dans la solution de sorte que l'extrémité du fil soit immergée dans la couche de mercure, puis introduire l'électrode à gouttes de mercure H, de sorte que l'extrémité du capillaire plonge à environ 6 mm sous la surface de la solution. Appliquer un potentiel de -1,7 V aux bornes de circuit, régler le galvanomètre sur la plus faible lecture de l'échelle, arrêter l'arrivée d'azote et relever l'indication du galvanomètre. Faire barboter de nouveau de l'azote dans la solution pendant quelques minutes pour s'assurer de l'élimination complète de l'oxygène dissous (Remarque 3), puis titrer la solution par ampérométrie avec la solution de nitrate de thorium 0,1 N (Remarques 4-6). Déterminer la normalité de la solution de nitrate de thorium, puis calculer l'équivalent de fluor (mg/mL) de la solution 0,1 N et de la solution diluée 0,01 N (1 mL de solution de nitrate de thorium 0,1 N ≡ 1,900 mg de fluorure; 1 mL de solution 0,1 N ≡ 0,1900 mL de fluorure).

Une autre façon de procéder consiste à étalonner la solution de nitrate de thorium par comparaison avec un échantillon de fluorine de teneur en fluor connue ou avec du fluorure de sodium ou de litnium pur, après la distillation de ces substances selon la méthode décrite (Remarque 7); on peut alors calculer directement l'équivalent de fluor.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires on effectue un essai à blanc avant l'analyse de la prise.

A - Fluorine

Placer 0,5-2 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 8), renfermant jusqu'à 250 mg de fluorure environ, dans le ballon de distillation (Figure 2) (Remarque 9). Ajouter 8 ou 10 perles de verre doux de 3 mm de diamètre environ (Remarque 10), puis relier solidement le ballon à l'allonge de distillation. Introduire environ 650 mL d'eau et 8 ou 10 perles de verre dans le ballon générateur de vapeur, fermer le ballon avec le bouchon de caoutchouc B et ouvrir la pince à vis I du tube d'évacuation de vapeur G. Réunir le tube d'entrée de vapeur de l'allonge de distillation et le tube de sortie de vapeur du ballon générateur par le tuyau de caoutchouc H, fermer la pince à vis J et chauffer l'eau du ballon jusqu'à ébullition vigoureuse.

Placer sous le réfrigérant un bécher de 600 mL en plastique contenant environ 35 mL d'eau, et régler la hauteur du bécher de sorte que l'extrémité intérieure (sortie) du réfrigérant plonge sous la surface de l'eau. Faire circuler un courant d'eau froide dans le réfrigérant, ouvrir le robinet de l'entonnoir L et introduire 20 mL d'eau et 35 mL d'acide perchlorique concentré dans le ballon de distillation (Remarque 11). Fermer le robinet et chauffer le contenu du ballon à 135°C (Remarque 12), puis introduire la vapeur dans le ballon en ouvrant la pince à vis J et fermant la

pince à vis I (Remarque 13). Maintenir la température de la solution du ballon de distillation à 135 ± 3°C et son volume à 50 mL environ en réglant le débit de vapeur d'eau avec les pinces à vis J et I et en ajustant le chauffage de la solution de prise à l'aide de l'élément chauffant. Continuer à distiller, jusqu'à ce que le volume de la solution dans le bécher collecteur ait augmenté de 300 mL environ (Remarque 4). Détacher le réfrigérant de l'allonge de distillation, laver la partie intérieure et l'extrémité extérieure avec un peu d'eau en recueillant les solutions de lavage dans le bécher collecteur, puis ouvrir la pince à vis I et fermer la pince à vis J.

Faire barboter de l'azote dans le distillat pendant 10-15 minutes pour éliminer le dioxyde de carbone, puis, en utilisant un pH-mètre, régler le pH de la solution à 7,25 ± 0,25 avec la solution fraîchement préparée d'hydroxyde de sodium 0,1 M, exempte de carbonate, et avec l'acide chlorhydrique 0,1 M, selon les besoins. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 500 mL, ajouter 25 mL de la solution de chlorure de potassium 2 M, diluer au trait de jauge avec de l'eau et mélanger (Remarque 15). Transvaser une partie aliquote de 25 mL de la solution obtenue (Remarque 16) dans le récipient de titrage, ajouter 5 mL de mercure, et selon la teneur présumée en fluor, procéder au titrage du fluor tel que décrit précédemment, en utilisant selon le cas l'une des deux solutions de nitrate de thorium 0,01 N ou 0,1 N (Remarques 17 et 18). Corriger le résultat obtenu pour la prise en retranchant la valeur obtenue durant l'essai à blanc.

B - Roches silicatées (solubles dans les acides et réfractaires) roches carbonatées, argile, schiste argileux et minéraux fluorés

Placer 0,5 g d'échantillon en poudre (Remarque 19) dans un creuset de platine de 30 mL, ajouter 3 g de carbonate de sodium (Remarque 20) et bien mélanger. Placer un couvercle de platine sur le creuset et chauffer le mélange dans un four à moufle à 900°C environ pendant 30 minutes (Remarque 21). Enlever le couvercle, tourner le creuset pour répartir le produit fondu en une couche mince sur les parois intérieures, puis laisser refroidir le creuset. Placer le creuset et son couvercle dans un bécher de 250 mL en acier inoxydable (Remarque 22), ajouter environ 40 mL d'eau chaude. Chauffer à feu doux au bain-marie pour désagréger le produit fondu (Remarque 23), puis enlever le creuset et le couvercle, après les avoir bien lavés à l'eau chaude. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40 de 9 cm) dans un bécher de 250 mL en acier inoxydable, puis laver 3 fois le bécher, le papier et le résidu avec des volumes de 10 mL de solution de carbonate de sodium à 2 %.

En utilisant un jet de solution de carbonate de sodium, faire passer la masse du résidu dans le bécher initial, diluer le mélange à 30 mL environ avec la même solution, puis faire bouillir la solution pendant quelques minutes. Placer le bécher en acier inoxydable contenant le filtrat sous l'entonnoir et filtrer la solution à travers le papier filtre initial. Bien rincer le bécher, le papier et le résidu avec des petites fractions de solution de carbonate de sodium à 2 %. Jeter le papier et le résidu.

À l'aide d'une pipette, et tout en agitant, ajouter 8 mL de solution de perchlorate de zinc à 20 % (Remarque 24) au mélange des filtrats, porter la solution à ébullition et laisser bouillir pendant 1 minute environ. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 250 mL en acier inoxydable, puis bien laver le bécher, le papier et le précipité à l'eau chaude. En utilisant un jet d'eau chaude, transférer le précipité dans le bécher où on a effectué la précipitation, diluer le mélange à 30 mL environ avec de l'eau, puis faire bouillir la solution rendant une minute environ. Placer le bécher en acier inoxydable contenant le filtrat sous l'entonnoir et filtrer la solution laver le bécher, le papier et le précipité à l'eau chaude (Remarque 25). Jeter le papier et le précipité. Évaporer le mélange de filtrats à 15 mL environ dans un bain-marie, puis transvaser la solution dans le ballon de distillation en utilisant une quantité minimale d'eau pour rincer le bécher (Remarque 26). Ajouter 8 ou 10 billes de verre doux et, en supprimant l'addition des 20 mL d'eau, procéder à la distillation du fluor tel que décrit précédemment (Remarques 27 et 28).

Si la prise contient 35 mg ou moins de fluor environ, faire barboter de l'azote dans le distillat obtenu pendant 15 minutes pour éliminer le dioxyde de carbone, puis, en utilisant un papier tournesol, neutraliser le distillat de façon approximative avec la solution fraîchement préparée d'hydroxyde de sodium 0,1 M exempte de carbonate. Ajouter un excès de 3-4 mL de cette solution, enlever le papier tournesol, transvaser la solution dans une grande capsule de platine ou un bécher de 600 mL en verre quartzeux (Remarque 29), puis évaporer à 50 mL environ au bain-marie (Remarque 30). Refroidir la solution à la température ambiante et, en utilisant un pH-mètre, régler le pH à 7,25 ± 0,25 avec de l'acide chlorhydrique 0,1 M et la solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M selon les besoins. Transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 100 mL, ajouter 5 mL de la solution de chlorure de potassium 2 M et diluer au volume avec de l'eau. Transvaser une partie aliquote de 5-25 mL, de la solution obtenue (Remarque 16), renfermant jusqu'à 1,8 g de fluor environ, dans le récipient de titrage. Ajouter 5 mL de mercure, diluer à 25 mL, si nécessaire, avec la solution de chlorure de potassium 0,1 M, puis procéder au titrage du fluor tel que décrit précédemment, en utilisant la solution de nitrate de thorium 0,1 M. Corriger la valeur obtenue pour la prise en retranchant le résultat de l'essai à blanc.

Si la prise contient plus de 35 mg de fluor environ, faire barboter de l'azote dans le distillat pendant environ 15 minutes, régler le pH de la solution à 7,25 ± 0,25 et transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 500 mL. Ajouter 25 mL de solution de chlorure de potassium 2 M, diluer au trait de jauge avec de l'eau, puis procéder au titrage du fluor tel que décrit dans le Mode opératoire A, en utilisant la solution de nitrate de thorium 0,1 N.

C - Minerais et leurs produits de traitement

Placer 2 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset de 50 mL en nickel, ajouter 6 g de peroxyde de sodium et mélanger bien. Afin d'éviter des éclaboussures, fondre soigneusement le mélange sur une flamme libre et le garder en état fondu rendant 30 s pour assurer la décomposition complète de l'échantillon. Laisser refroidir le produit de fusion, puis placer le creuset dans un bécher couvert en acier inoxydable de 400 mL, contenant environ 100 mL d'eau. Après dissolution complète, enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'eau et faire bouillir la solution pendant 15 min environ pour détruire le peroxyde résiduel. Ajouter assez d'acide perchlorique concentré pour dissoudre le précipité d'oxydes hydratés et pour rendre une solution claire, puis transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 200 mL et diluer au volume avec de l'eau (Remarque 15). Transvaser une partie aliquote de 20 mL de la solution obtenue dans le ballon à distiller, ajouter 8-10 billes de verre doux, puis, sans ajouter les 20 mL d'eau, procéder à la distillation du fluorure comme décrite dans le Mode opératoire A, et au titrage suivant du fluorure comme décrit dans le Mode opératoire B (Remarque 28).

D - Concentrés d'uranium

Selon la teneur prévue en fluorure, placer 0,5-2 g d'échantillon pulvérisé dans le ballon à distiller, ajouter 8-10 billes de verre et procéder à la distillation du fluorure comme décrite dans le Mode opératoire A, et au titrage suivant de fluorure, comme décrit dans le Mode opératoire B (Remarque 28).

REMARQUES

1. Si l'on stocke la solution dans un récipient en verre, celui-ci sera attaqué en raison de la réaction entre l'ion fluor et la silice contenue dans le verre.
2. On peut utiliser une plus petite partie aliquote de la solution étalon de fluor pour étalonner la solution de nitrate de thorium, mais il faut la diluer à 25 mL environ avec la solution de chlorure de potassium 0,1 M avant le titrage.
3. Une valeur constante de l'indication du galvanomètre dénote l'absence d'oxygène.
4. Au cours du titrage, arrêter chaque fois le débit d'azote après l'addition de chaque nouvelle fraction de la solution de nitrate de

thorium et laisser déposer le précipité de fluorure de thorium pendant 3-4 minutes avant de noter l'indication du galvanomètre. Lorsque le volume se rapproche à 2 mL environ de celui du point de virage (Remarque 5), ajouter la solution de nitrate de thorium par petites quantités de 0,1 mL et faire chaque fois barboter de l'azote dans la solution pendant 1 minute environ pour mélanger la solution et éliminer l'oxygène dissous. Les lectures du galvanomètre devraient rester presque constante jusqu'au virage. Au point de virage, un excès d'une ou deux gouttes de solution de nitrate de thorium entraînera une augmentation rapide de la lecture du galvanomètre. À ce moment, on devrait effectuer une lecture après l'addition de chaque nouvelle goutte de réactif de titrage (Remarque 6). La hauteur de la colonne de mercure de l'électrode à gouttes de mercure devrait être d'environ 3-4 secondes. En retirant de la solution l'électrode à gouttes de mercure, lorsque l'azote est admis dans la solution après l'addition de chaque fraction de solution de nitrate de thorium, on évitera l'altération de la goutte de mercure par le précipité de fluorure de thorium. La température de la solution influe sur le titrage ampérométrique du fluorure par le nitrate de thorium; on peut néanmoins effectuer les titrages à la température ambiante, sans bain thermostatique, si les variations de température ne dépassent pas 2 ou 3°C au cours du titrage (1).

5. Un volume de 25 mL de la solution de fluorure (c'est-à-dire 17,5 mL de fluorure) exige 9,21 mL de solution de nitrate de thorium, 0,1 N.
6. L'amortissement n'élimine pas entièrement les oscillations de l'aiguille du galvanomètre au point de virage. Par conséquent, on devrait effectuer quelques lectures et en prendre la moyenne pour chaque addition d'une quantité de solution de nitrate de thorium.
7. Pour une analyse précise, on peut vérifier l'étanchéité de l'appareillage de distillation, après l'étalonnage de la solution de nitrate de thorium par comparaison avec du fluorure de sodium ou de lithium, en dosant le fluor d'un échantillon étalon de fluorine, de teneur connue, ou encore en dosant du fluorure de sodium ou de lithium pur anhydre. Les quantités théoriques de fluorure présentes dans le fluorure de sodium et le fluorure de lithium sont respectivement de 45,24 et 73,25 %.
8. Si la prise contient une quantité appréciable de matières organiques, il peut se produire une réaction explosive avec l'acide perchlorique au cours de la distillation si, par inadvertance, on évapore la solution jusqu'à ce que l'acide perchlorique devienne concentré (3,4). On peut éliminer les matières organiques, et le soufre libre, avant la distillation du fluorure, en recouvrant l'échantillon d'oxyde de calcium (exempt de fluor) en le chauffant à 500-600°C dans un creuset ou une capsule en silice, pendant 30 minutes environ. Cette méthode permet aussi d'éliminer l'interférence due aux sulfures (2,7,14). Une autre façon de procéder consiste à oxyder les matières organiques, le soufre libre, les sulfures et à empêcher qu'ils ne produisent d'interférences durant ou après la distillation du fluor en imbibant la prise dans le ballon de distillation avec 5 mL environ de solution saturée de permanganate de potassium (9).
9. Entre deux distillations, on devrait bien nettoyer l'appareillage de distillation avec une solution chaude d'hydroxyde de sodium (à 10 %) pour éliminer les traces d'ion fluorure absorbées sur les parois intérieures du verre de l'appareillage au cours de la distillation (17) et pour supprimer la silice accumulée qui retient fortement l'ion fluorure. Si on laisse la couche de silice s'accumuler, il peut en résulter de graves erreurs si le ballon est utilisé pour analyser successivement des prises dont la teneur en fluor varie largement (7,9). On recommande d'employer un ballon de distillation, ou un groupe de ballons, pour les prises qui

contiennent des quantités de fluor de l'ordre du milligramme et un autre ballon, ou groupe de ballons, pour celles qui en renferment d'importantes quantités (4).

10. Les billes de verre représentent une source de silice pour la formation de l'acide hexafluosilicique, réduisent l'attaque du ballon de distillation par l'ion fluorure et permettent de contrôler la surchauffe et les "soubresauts" durant la distillation (3,4). On ne devrait pas utiliser de billes en verre dur.

11. Si la prise contient une quantité appréciable de chlore, ajouter dans le ballon de distillation à ce stade 1 mL de solution de perchlorate d'argent à 50 %.

12. On peut effectuer la distillation complète du fluor dans un milieu d'acide perchlorique à des températures variant de 120 à 150°C environ, mais on recommande une température de 135 ± 3°C pour éviter la co-distillation excessive de l'acide perchlorique. Si la prise contient des matières organiques, on devrait s'assurer que la température de la solution ne dépasse pas 135°C, car autrement il peut se produire une réaction d'oxydation anormalement violente (Remarque 8) (3,4).

13. On parvient à une distillation optimale du fluor lorsque l'eau du ballon générateur de vapeur bout vigoureusement.

14. Avec la plupart des prises qui renferment des quantités modérées de fluorure, on recueille en général la totalité du fluorure dans la première fraction de 150-250 mL de distillat; on recommande néanmoins de recueillir au moins 300 mL de distillat pour s'assurer de la distillation complète du fluorure. Si la prise contient une quantité appréciable d'aluminium, de zirconium, de borate ou de silice gélatineuse, il peut être nécessaire de recueillir au moins 500 mL ou plus de distillat pour assurer la distillation complète du fluorure (4,11). Dans ce cas, selon la teneur présumée en fluor, on peut régler le pH du distillat à 7,25 ± 0,25 tel que décrit et la solution peut être diluée à 1 000 mL après l'addition de 50 mL de solution de chlorure de potassium 2 M, ou le distillat peut être concentré par évaporation, tel que décrit dans le Mode opératoire B.

15. Si l'on ne peut titrer immédiatement le fluorure, transvaser la solution dans un flacon en plastique (Remarque 1).

16. On peut prélever de plus grandes parties aliquotes (50-10 mL par exemple) de la solution de prise pour titrer le fluorure, mais l'élimination complète de l'oxygène dissous, par l'azote avant et pendant le titrage, nécessite des laps de temps plus longs; il en est de même de la déposition du précipité de fluorure de thorium (Remarque 4).

17. On peut économiser un temps considérable en commençant par un titrage préliminaire rapide avec une fraction de la solution de prise afin de déterminer approximativement le point de virage, puis en effectuant un second titrage, précis, où on verse d'un seul coup, dès le début du titrage, tout le volume nécessaire de solution étalon de thorium, à l'exception des deux derniers mL.

18. Si la teneur en fluorure de la partie aliquote est d'environ 2 mg ou moins, on devrait employer la solution de nitrate de thorium 0,01 N pour le titrage.

19. On peut utiliser le Mode opératoire A pour doser le fluor des minéraux fluorés solubles dans l'acide perchlorique et qui ne contiennent pas une quantité appréciable d'aluminium (apatite, par exemple). Cependant, en présence d'une quantité appréciable de phosphate, on devrait effectuer la distillation du fluorure à (120-125°C), afin d'éviter "l'entraînement" de l'acide phosphorique dans le distillat (15,16). Il est toutefois préférable, de rendre alcalin le distillat recueilli à 135 ± 3°C et de l'évaporer à 15 mL tel que décrit dans le mode opératoire subséquent puis de distiller de nouveau le fluor pour éliminer l'acide phosphorique co-distillé (10,16). Selon leur teneur en fluoure et en silice (Remarque 20), on peut décomposer les minéraux fluorés insolubles dans l'acide perchlorique, mais qui ne

contiennent pas de quantité appréciable d'aluminium ou de silice, par fusion avec du carbonate de sodium tel que décrit puis par analyse directe (c'est-à-dire sans séparation préalable de l'aluminium et de la silice) selon la méthode décrite dans le Mode opératoire A, après avoir désagrégé le produit fondu dans une quantité minimale d'eau et transvasé le mélange obtenu dans le ballon de distillation (11,12). Avec cette méthode, on devrait omettre l'addition des 20 mL d'eau; on devrait introduire lentement l'acide perchlorique dans le ballon de distillation; enfin, on devrait chauffer la solution à feu doux au début de la distillation pour éviter une formation excessive de mousse et un "entraînement" éventuel de la solution dans le réfrigérant en raison du dégagement trop violent de dioxyde de carbone.

Si la prise contient à la fois du calcium et des phosphates, cette méthode donnera de faibles résultats parce que le fluorure de calcium, présent initialement dans la prise ou formé au cours de la fusion, ne se transforme pas complètement en fluor soluble au cours du traitement ultérieur à l'eau chaude du produit fondu obtenu avec le carbonate de sodium (11). Il est probable qu'on puisse récupérer par distillation la plus grande partie du fluor sous forme de fluorure de calcium qui subsiste dans le résidu insoluble obtenu après filtration de la solution provenant du produit fondu: ce fluor peut être dosé par la suite tel que décrit dans la Remarque 25.

20. Si la prise renferme une quantité appréciable de fluorure et seulement une faible quantité de silice, il peut être nécessaire d'ajouter à ce stade 50-100 mg de silice pure en poudre pour obtenir la décomposition complète du constituant contenant du fluorure (11).

21. Pour la fusion de la prise, on recommande d'utiliser un four à moufle, d'abord froid ou à une température voisine de 500°C, puis chauffé progressivement jusqu'à 900°C, pour s'assurer de ne pas porter le mélange à une température trop élevée. Le fluorure ne se volatilise pas sous forme de tétrafluorure de silicium durant les fusions avec le carbonate de sodium à des températures inférieures à 1 000°C environ; il se produit toutefois des pertes considérables avec des températures supérieures à 1 100°C environ (11).

22. On peut aussi employer à ce stade des béchers en verre quartzeux ou en verre à faible teneur en bore, ou mieux encore de grandes capsules en platine. On note une perte de fluor si on chauffe ou si on évapore les solutions de fluor alcalines dans de la verrerie borosilicatée, peut-être en raison de l'absorption partielle de l'ion fluorure sur la surface et de la réaction partielle avec le bore contenu dans le verre (4,17).

23. Pour éviter la contamination, on devrait éloigner tous les flacons d'acide fluorhydrique au cours de chauffage ou de l'évaporation des solutions de fluorure alcalines.

24. Puisqu'il est nécessaire d'effectuer la précipitation de la silice sous forme de silicate de zinc dans un milieu alcalin, on ne devrait pas ajouter une plus grande quantité de solution de perchlorate de zinc, car la solution obtenue peut ne pas être alcaline.

25. En raison de son volume considérable, il faut bien laver le précipité de silicate de zinc à l'eau chaude pour éviter une trop grande perte de fluorure. Le précipité volumineux retient en général une certaine quantité de fluorure (11), mais il n'en résulte pas d'erreur appréciable dans le résultat si la prise contient 2 % ou moins de fluor environ. Pour une analyse exacte, en particulier avec les prises à fortes teneurs en fluorure (minéraux fluorés par exemple), on peut récupérer par distillation la plus grande partie du fluor retenu par le précipité tel que décrit dans le Mode opératoire A, après avoir transféré complètement le précipité dans le ballon de distillation. Après la neutralisation du distillat obtenu et l'évaporation à 50 mL environ tel que décrit dans le Mode opératoire B, on peut déterminer la quantité de fluorure résiduel, en utilisant une partie aliquote de 25 mL de la solution obtenue,

puis ajouter cette quantité au résultat trouvé après évaporation et distillation du fluorure du filtrat (11).

26. Pour éviter d'introduire trop d'eau dans le ballon de distillation, on peut laver le bécher avec l'acide perchlorique servant à la distillation.
27. Avec les échantillons de roches silicatées, de roches carbonatées, d'argile, ou de schiste argileux, qui ne contiennent en général que de faibles quantités de fluorure, il suffit habituellement de recueillir 150-200 mL de distillat pour récupérer complètement le fluorure. Avec les minéraux à fortes teneurs en fluor, on devrait effectivement recueillir le volume de distillat recommandé dans le Mode opératoire A.
28. Selon la teneur prévue en fluorure, on peut le doser aussi par spectrophotométrie, comme décrit pour la méthode utilisant le zirconium et l'ériochrome-cyanine-R (p.151), après avoir dilué le distillat à un volume convenable avec de l'eau.
29. Si nécessaire, on peut aussi employer des béchers en verre à faible teneur en bore (Remarque 22).
30. On peut déterminer des teneurs en fluorure inférieures à 0,04 % si la solution est évaporée à 5 mL environ de préférence dans une capsule en platine, puis la solution transvasée dans le récipient de titrage, avec environ 10 mL d'eau. Après le réglage du pH, l'addition de 1,25 mL de solution de chlorure de potassium 2 M et la dilution de la solution à 25 mL environ avec de l'eau, titrer la solution obtenue avec le nitrate de thorium 0,01 N tel que décrit.

CALCULS

Normalité de la solution de nitrate de thorium (N_{Tn})

$$= \frac{\text{masse de fluorure dans la partie aliquote (g)}}{0{,}019 \times V}$$

où:

V = volume (mL) de la solution de nitrate de thorium requis par le fluorure

Équivalent en fluorure (mg/mL) de la solution de nitrate de thorium 0,1 N ($F_{EQ\ 0,1}$)

$$= N_{Tn} \times 19{,}00$$

ou encore:

$$= \frac{\text{masse de fluor dans la partie aliquote (mg)}}{V}$$

où:

V correspond à la même définition que plus haut.

Équivalent en fluorure (mg/mL) de la solution de nitrate de thorium 0,01 N ($F_{EQ\ 0,01}$)

$$= F_{EQ\ 0,1} \times \frac{1}{10}$$

$$\% F = \frac{(V_S - V_B) \times F_{EQ\ 0,1 \text{ or } 0,01}}{S} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de la solution de nitrate de thorium (0,1 ou 0,01 N) requis par la prise

V_B = volume (mL) de la solution de nitrate de thorium (0,1 ou 0,01 N) requis par l'essai à blanc

S = masse (mg) de prise dans la partie aliquote analysée

$\% CaF_2 = 2{,}055 \times \% F$

AUTRES APPLICATIONS

On peut employer le Mode opératoire A pour doser le fluor dans les roches phospnatées, à condition d'effectuer la distillation du fluorure à 120-125°C ou de concentrer le distillat initial par évaporation, puis de distiller de nouveau le fluor pour éliminer l'acide phosphorique co-distillé (10,16).

RÉFÉRENCES

1. Langer, A. "Amperometric titration of fluorine with thorium nitrate"; Ind Eng Chem Anal Ed 12:511-514; 1940.

2. Hitonen, A. "The amperometric titration of fluoride with thorium nitrate"; Extraction Metallurgy Division Report TR-102/52; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1952.

3. Willard, H.H. et Winter, O.B. "Volumetric method for determination of fluorine"; Ind Eng Chem Anal Ed 5:7-10; 1933.

4. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 7:235-242, 299-302; 1961.

5. Référence 4 ci-dessus, pp. 259-262.

6. Kolthoff, I.M. et Stenger, V.A. "Volumetric analysis"; New York, Interscience; II:320-322; 1947.

7. Hoskins, W.M. et Ferris, C.A. "A method of analysis for fluoride: application to determination of spray residue on food products"; Ind Eng Chem Anal Ed 8:6-9; 1936.

8. Eberz, W.F., Lamb, F.C. et Lachele, C.E. "Determination of fluorine spray residue on tomatoes"; ibid. 10:259-262; 1938.

9. Reynolds, D.S. et Hill, W.L. "Determination of fluorine with special reference to analysis of natural phosphates and phosphatic fertilizers"; ibid. 11:21-27; 1939.

10. Churchill, H.V., Bridges, R.W. et Rowley, R.J. "Interference of phosphorus in the determination of fluorine"; ibid. 9:222; 1937.

11. Shell, H.R. et Craig, R.L. "Determination of silica and fluoride in fluorsilicates"; Anal Chem 26:996-1001; 1954.

12. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 742-744; 1953.

13. Fox, E.J. et Jackson, W.A. "Steam distillation of fluorine from perchloric acid solutions of aluminiferous ores"; Anal Chem 31:1657-1662; 1959.

14. Hoffman, J.I. et Lundell, G.E.F. "Analysis of phosphate rock"; J Res Natl Bur Stand 20:607-626; 1938.

15. Fox, E.J. "Discussion of steam distillation of fluorine from perchloric acid solutions of aluminiferous ores"; Anal Chem 32:1530; 1960.

16. Maxwell, J.A. "Rock and mineral analysis"; New York, Interscience; 447-451; 1968.

17. Référence 16 ci-dessus; pp. 250-252.

DOSAGE DU FER TOTAL DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT, LES SCORIES, LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS (RÉFRACTAIRES ET SOLUBLES DANS LES ACIDES), LES ROCHES CARBONATÉES, L'ARGILE ET LE SCHISTE ARGILEUX, PAR TITRAGE AVEC LE BICHROMATE DE POTASSIUM APRÈS RÉDUCTION PAR LE CHLORURE STANNEUX

PRINCIPE

La présente méthode implique la séparation du fer d'avec certains éléments de matrice en le précipitant sous forme d'oxyde hydraté avec de l'hydroxyde d'ammonium ou de sodium et en procédant à la réduction du fer à l'état bivalent par le chlorure stanneux dans un milieu d'acide chlorhydrique. Le réducteur en excès est éliminé par oxydation au chlorure mercurique, et le fer est dosé par titrage du fer (II) produit avec une solution de bichromate de potassium, dans un milieu constitué approximativement d'acide sulfurique 0,3 M et d'acide phosphorique 0,2 M en présence de diphénylaminesulfonate de sodium comme indicateur interne (1-3).

Les équations suivantes décrivent les réactions:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$$

$$6FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 6FeCl_3 + 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

Les minerais, les produits du traitement et les scories sont décomposés par l'acide chlorhydrique en présence de chlorate de potassium comme oxydant (ou par d'autres acides convenables, ou encore par fusion avec un fondant approprié selon la nature de l'échantillon). Les matières insolubles dans les acides sont en dernier lieu séparées par filtration et calcinées. La silice est ensuite éliminée par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium. Le résidu obtenu est fondu avec le carbonate de sodium ou le pyrosulfate de potassium, et le produit fondu est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. À moins d'une présence de plus de quelques mg de tungstène ou de plus petites quantités de vanadium, de molybdène et de cuivre, le fer résiduel de la solution du produit fondu est précipité sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium et séparé par filtration du platine éventuellement présent. Après dissolution du précipité dans l'acide chlornydrique dilué, la solution obtenue est ajoutée au filtrat initial. Enfin, le fer dans la solution obtenue est réduit par le chlorure stanneux et titré avec une solution de bichromate de potassium.

Si les quantités des éléments précipités dépassent les valeurs précédentes, on ajoute la solution du produit fondu au filtrat initial et on sépare le fer selon le cas par précipitation sous forme d'oxyde hydraté en présence d'hydroxyde d'ammonium de sodium, ou par les deux méthodes de séparation.

Les roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, les roches carbonatées, l'argile et le schiste argileux sont décomposés par les acides fluornydrique, chlornydrique et perchlorique, et la solution est évaporée aux fumées d'acide perchlorique. Les roches et minéraux silicatés réfractaires sont décomposés par fusion avec du carbonate de sodium, le produit fondu est dissous dans l'acide perchlorique dilué et la silice est éliminée par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium. Le fer dans la solution obtenue est en dernier lieu dosé tel que décrit précédemment, après séparation d'avec la platine par précipitation sous forme d'oxyde hydraté avec l'nydroxyde d'ammonium.

INTERFÉRENCES

L'arsenic, l'antimoine, le platine, l'or, le molybdène, le tungstène et l'uranium interfèrent au cours du dosage du fer, car ils sont réduits, complètement ou partiellement, à des degrés d'oxydation inférieurs par le chlorure stanneux, puis oxydés par la suite par le bichromate de potassium (1,4,7). Le vanadium interfère de la même façon parce qu'il est réduit à un degré inférieur à l'état tétravalent. Le vanadium (IV)

ne produit pas d'interférence en raison du potentiel redox élevé du système vanadium (V)-vanadium (IV) (8). Le titane interfère s'il se retrouve dans la solution sous forme de titane trivalent avant la réduction du fer par le chlorure stanneux (1). Les matières carbonnées donnent lieu à des résultats élevées dans le dosage du fer, parce qu'elles sont partiellement oxydées par le bichromate de potassium (6). Le cuivre produit de faibles résultats en raison de son action catalytique dans l'oxydation par l'air du fer (II) en fer trivalent (5,7). En raison de la coloration intense du chrome (III) en solution, de grandes quantités de cet élément peut interférer en masquant la couleur bleu-violet indiquant le virage de l'indicateur diphénylaminesulfonate de sodium ou en entravant l'observation visuelle de la fin de la réduction par le chlorure stanneux (1). Les concentrations modérées de chlorure n'interfèrent pas.

La présence de cuivre, de vanadium et de molybdène (3), en quantités atteignant jusqu'à 0,5 mg environ, et à 2 mg de tungstène (5) ne fausse pas considérablement le résultat du dosage du fer. On élimine l'interférence due à plus de 0,5 mg de cuivre et de molybdène et l'interférence due à plus de 0,5 mg de cuivre et de molybdène et l'interférence produite par le platine en séparant le fer d'avec ces éléments, d'avec le tungstène et aussi d'avec le calcium, le magnésium, le manganèse, le zinc, le nickel, le cobalt et le cadmium, par précipitation sous forme d'oxyde hydraté avec l'hydroxyde d'ammonium dans un milieu de chlorure d'ammonium (5). On peut éviter l'interférence due à l'arsenic, à l'antimoine et aux grandes quantités de chrome en éliminant ces éléments par volatilisation sous forme de bromures et de chlorure de chromyle dans un milieu acide bromhydrique-acide perchlorique et acide chlorhydrique-acide perchlorique respectivement.

On sépare le fer des grandes quantités de vanadium et de tungstène et de divers autres éléments (chrome (VI), phosphate, aluminium, zinc, étain et plomb par exemple), y compris l'arsenic, l'antimoine, le molybdène, le platine et une certaine quantité d'uranium et d'or, en le précipitant sous forme d'oxyde hydraté dans un milieu d'hydroxyde de sodium-peroxyde d'hydrogène (4,5,9). On évite l'interférence due au titane (III) en l'oxydant en titane (IV) par du chlorate de potassium (ou par les acides nitrique ou perchlorique) pendant la décomposition de la prise. Cette méthode permet également d'éliminer l'interférence due aux matières carbonées.

L'uranium et l'or interfèrent dans cette méthode parce qu'ils ne sont pas séparés complètement du fer par aucune des méthodes décrites. Le zinc, l'aluminium, le manganèse, le nickel et le cobalt n'interfèrent pas (7).

Remarque: Avec les prises renfermant de l'uranium, de l'or, du vanadium et des quantités modérées de cuivre, de molybdène, de tungstène, d'arsenic et d'antimoine, on recommande la méthode de dosage du fer total par réduction au sulfure d'hydrogène suivie d'un dosage volumétrique par le bichromate de potassium (p. 478).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique à l'analyse d'échantillons contenant 0,5 % environ ou plus de fer.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE BICHROMATE DE POTASSIUM 0,1 N ($16{,}67 \times 10^{-3}$ M). Dissoudre 9,8070 g du réactif pulvérisé (séché pendant 1-2 heures à 105°C) dans de l'eau et compléter à 2 litres (Remarque 1).

SOLUTION DE CHLORURE STANNEUX à 5 % *m/v*. Dissoudre 12,5 g de chlorure stanneux dihydraté dans 50 mL d'une solution chaude d'acide chlorhydrique concentré, diluer à 250 mL avec de l'eau. Ajouter plusieurs morceaux d'étain métallique dans la solution et conserver en flacon foncé.

SOLUTION DE SULFATE FERREUX AMMONIACAL 0,1 N (0,1 M). Dissoudre 3,9216 g de sulfate ferreux ammoniacal hexahydraté dans de l'acide sulfurique à 5 % et diluer à 100 mL avec la même solution.

PASTILLES D'INDICATEUR DE DIPHÉNYLAMINESULFONATE DE SODIUM (OXYDÉ) (0,001 g). Si ces pastilles ne

sont pas disponibles, on peut préparer comme suit une solution d'indicateur oxydé (10).

Dissoudre 0,27 g de diphénylaminesulfonate de sodium dans 100 mL d'eau, ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 50 %, et diluer à 300 mL avec de l'eau. Ajouter lentement et par petites quantités 25 mL d'une solution de bichromate de potassium 0,1 N, puis 8 mL d'une solution de sulfate ferreux ammoniacal 0,1 N. Laisser reposer le mélange vert obtenu pendant 3-4 jours ou jusqu'à ce qu'une partie du liquide surnageant ne donne plus de réaction colorée avec une solution constituée de 100 mL d'acide sulfurique à 5 % et de 2 mL de bichromate de potassium 0,1 N. Décanter avec précaution la solution surnageante, ajouter 300 mL d'eau et 15 mL d'acide sulfurique concentré et décanter de nouveau après que le précipité se soit déposé. Centrifuger et laver le précipité à l'acide sulfurique à 5 %. Agiter le précipité lavé avec 100 mL d'eau et transvaser la suspension obtenue dans un petit flacon en verre brun. Agiter énergiquement avant usage.

SOLUTION SATURÉE DE CHLORURE MERCURIQUE

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 10 % et 20 % *m/V*. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 %, 30 %, 10 % et 2 % *V/V*.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM ET DE SULFATE DE SODIUM respectivement à 2 % et 1 % *m/V*.

SOLUTION D'HYDROXYDE D'AMMONIUM à 2 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE (exempt d'oxygène) à 50 % *V/V*. Préparer avec de l'eau exempte d'oxygène.

ACIDE PHOSPHORIQUE (exempt d'oxygène) à 50 % *V/V*. Préparer avec de l'eau exempte d'oxygène.

EAU (exempte d'oxygène). Eau fraîchement bouillie et refroidie.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE BICHROMATE DE POTASSIUM

Dans un bécher de 600 mL, placer 0,2000 g de fer métallique très pur, couvrir le bécher verser 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et chauffer à feu doux jusqu'à dissolution complète. Enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec une petite quantité d'acide chlorhydrique à 10 % et diluer la solution à environ 30 mL avec la même solution acide. Chauffer la solution juste au-dessous de son point d'ébullition puis, en agitant, réduire le fer en ajoutant goutte à goutte une solution de chlorure stanneux à 5 % jusqu'à la disparition de la couleur jaune du chlorure ferrique. Ajouter 1-3 gouttes de chlorure stanneux en excès (Remarque 2) et refroidir la solution à la température ambiante dans un bain d'eau. Ajouter 10 mL de solution saturée de chlorure mercurique, agiter et laisser reposer la solution pendant 5 minutes environ (Remarque 3). Diluer la solution obtenue à environ 300 mL avec de l'eau froide, exempte d'oxygène et verser des fractions de 10 mL d'acides sulfurique et phosphorique à 50 %, exempts d'oxygène (Remarque 4), puis ajouter une pastille d'indicateur au diphénylaminesulfonate de sodium (ou 5 gouttes de la solution d'indicateur) et titrer immédiatement la solution obtenue avec la solution étalon de bichromate de potassium jusqu'au virage au bleu-violet (Remarque 5). Corriger le résultat obtenu en soustrayant celui du dosage du blanc traité selon la méthode de réduction (Remarque 6). Déterminer la normalité de la solution de bichromate de potassium et calculer l'équivalent de fer (mg/mL) (1 mL d'une solution de bichromate de potassium 0,1 N $\doteq$ 5,585 mg de fer).

MODES OPÉRATOIRES

Dans les modes opératoires suivants, on effectue un essai à blanc parallèlement au dosage des prises.

A - Minerais, produits de traitement et scories

a) Teneur en tungstène de 2 mg ou moins et teneurs en vanadium, molybdène et cuivre de 0,5 mg ou moins

Dans un bécher de 250 mL, placer 0,25-1 g d'échantillon en poudre, renfermant jusqu'à 250 mg

de fer environ et ajouter 30 mL d'acide chlorhydrique concentré et 0,1 g de cristaux de chlorate de potassium. Couvrir le bécher, chauffer à feu doux jusqu'à décomposition complète de la prise ou des substances solubles dans les acides. Enlever le couvercle et faire bouillir la solution pendant quelques minutes pour chasser le chlore (Remarques 7-9). Diluer la solution obtenue à environ 50 mL avec de l'eau tiède et, si nécessaire, filtrer (papier filtre Whatman n° 541) dans un bécher de 600 mL (Remarque 10). Transférer complètement le résidu sur le papier filtre, laver bien le papier et le résidu avec une solution tiède d'acide chlorhydrique à 2 % jusqu'à la disparition de la teinte jaune du chlorure ferrique. Laver le papier filtre et le résidu 6-8 fois à l'eau tiède, puis évaporer le filtrat et les solutions de lavage à environ 25 mL (Remarque 11).

Placer le papier filtre et le résidu (Remarque 12) dans un creuset en platine de 30 mL, brûler le papier à basse température puis calciner à 750°C. Refroidir le creuset et ajouter 1 mL d'acide sulfurique à 50 % et 3-5 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pour décomposer le résidu, puis évaporer la solution à sec pour chasser le silice et l'acide sulfurique en excès. Faire fondre le résidu avec 1-2 g de carbonate de sodium (Remarque 13) ou 2-3 g de pyrosulfate de potassium, refroidir et placer le creuset dans un bécher de 250 mL. Ajouter 50 mL d'eau, couvrir le bécher, ajouter graduellement 5 mL d'acide chlorhydrique concentré. Si nécessaire, chauffer à feu doux pour dissoudre le produit fondu. Enlever le creuset et le couvercle après les avoir rincés bien à l'eau chaude.

Diluer la solution obtenue à environ 100 mL avec de l'eau et neutraliser approximativement avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter l'oxyde de fer hydraté.

Ajouter un excès de 5 mL et faire bouillir la solution pendant quelques minutes pour coaguler le précipité. Laisser le précipité se déposer, puis filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) et laver 6-8 fois le précipité avec une solution chaude d'hydroxyde d'ammonium à 2 %. Jeter le filtrat et les solutions de lavage (Remarque 14). Placer le bécher où était effectué la précipitation sous l'entonnoir, puis dissoudre le précipité avec environ 20 mL d'une solution chaude d'acide chlorhydrique à 30 % et laver le papier 6-8 fois avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 2 % puis 2-3 fois à l'eau chaude. Jeter le papier. Ajouter cette solution au filtrat initial et évaporer la solution combinée à environ 25 mL. Rincer les parois du bécher avec une faible quantité d'acide chlorhydrique à 10 % et procéder à la réduction et au dosage subséquent du fer tel que décrit précédemment.

b) Teneurs en molybdène ou en cuivre supérieures à 0,5 mg; teneur en tungstène de 2 mg ou moins et teneur en vanadium de 0,5 mg ou moins

Après la dissolution de la prise (Remarque 15) la filtration de la solution (Remarque 16) et la décomposition subséquente du résidu insoluble dans les acides par fusion avec du carbonate de sodium ou du pyrosulfate de potassium tel que décrit précédemment, ajouter la solution acide chlorhydrique dilué du produit de fusion au filtrat initial et évaporer la solution combinée à environ 10 mL (Remarque 17) pour chasser une partie de l'acide chlorhydrique en excès. Diluer la solution obtenue à 200 mL environ avec de l'eau chaude, neutraliser approximativement avec de l'hydroxyde d'ammomium concentré, ajouter un excès de 10 mL et procéder à la séparation du fer avec l'hydroxyde d'ammonium (Remarque 18) et à la dissolution du précipité tel que décrit précédemment. Ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique concentré à la solution obtenue et évaporer la solution à 25 mL environ. Rincer les parois du bécher avec de petites quantités d'acide chlorhydrique à 10 % et procéder à la réduction et au titrage du fer.

c) Teneur en vanadium supérieure à 0,5 mg ou teneur en tungstène supérieure à 2 mg; teneur en cuivre 0,5 mg ou moins

Après la décomposition de la prise (Remarques 15 et 19), la filtration de la solution (Remarque 16) et le traitement du résidu insoluble dans les acides tel que décrit dans le mode opératoire A a), ajouter la solution acide chlorhydrique dilué du produit fondu au filtrat initial et

évaporer la solution comoinée à 10 mL environ pour chasser une partie de l'acide chlorhydrique en excès. Diluer la solution obtenue à 100 mL environ avec de l'eau, ajouter de l'hydroxyde de sodium à 20 % jusqu'à ce que la solution devienne presque neutre. Porter la solution à ébullition et en agitant, la verser lentement dans un bécher de 600 mL contenant 100 mL d'hydroxyde de sodium à 10 % et 2-3 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 %. Faire bouillir la solution obtenue pendant quelques minutes et laisser reposer pendant 15 minutes environ, puis filtrer (papier filtre Whatman n° 40) et rincer bien les deux bécners, le papier et le précipité, avec une solution chaude d'hydroxyde de sodium à 2 % et de sulfate de sodium à 1 %. Jeter le filtrat et les solutions de lavage.

Placer le bécner où était effectué la précipitation sous l'entonnoir, puis dissoudre le précipité avec 20 mL environ d'une solution chaude d'acide chlorhydrique à 30 % et laver le papier filtre 6-8 fois avec de l'acide chlorhydrique chaude à 2 %, puis 2-3 fois avec de l'eau chaude (Remarque 20). Jeter le papier filtre. Rincer le bécner initial 3 fois avec une petite quantité d'acide chlorhydrique à 10 % et ajouter les solutions de lavage à la solution contenant le fer. Ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique concentré à la solution obtenue et l'évaporer à environ 25 mL. Rincer les parois du bécher avec une petite quantité d'acide chlorhydrique à 10 % et procéder à la réduction et au titrage du fer.

d) Teneurs en vanadium, molybdène et cuivre supérieures à 0,5 mg et teneur en tungstène supérieure à 2 mg

Après la séparation du fer d'avec le vanadium, le tungstène et le molybdène, par précipitation sous forme d'oxyde hydraté et après la dissolution du précipité tel que décrit dans le mode opératoire A c), évaporer la solution obtenue à 10 mL environ et procéder à la séparation à l'hydroxyde d'ammonium et au dosage subséquent du fer tel qu'indiqué dans le mode opératoire A b).

Une autre possibilité serait de séparer d'abord le fer du cuivre et du molybdène par précipitation sous forme d'oxyde hydraté tel que décrit dans le mode opératoire A b), puis dissoudre le précipité et évaporer la solution obtenue à 10 mL environ. Le fer peut en dernier lieu être séparé du vanadium et du tungstène et dosé tel qu'indiqué dans le mode opératoire A c).

B - Roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, roches carbonatées, argile et schiste argileux

Placer 0,5-1 g d'échantillon en poudre, renfermant jusqu'à 150 mg environ de fer, dans une capsule en platine de 100 mL (Remarque 21), humecter avec quelques mL d'eau (Remarque 22) et ajouter 15 mL d'acide fluorhydrique concentré. Traiter le mélange par digestion à la température ambiante pendant 30 minutes environ, puis ajouter des volumes de 10 mL d'acides chlorhydrique et perchlorique concentrés et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, ajouter 10 mL d'eau, et 10 mL d'acides fluorhydrique et chlorhydrique concentrés. Évaporer de nouveau la solution aux fumées et, si nécessaire, répéter l'addition d'acides fluorhydrique et chlorhydrique et l'évaporation subséquente aux fumées jusqu'à la décomposition complète de la prise. Refroidir, rincer les parois de la capsule avec de l'eau et évaporer la solution aux fumées. Répéter le lavage et l'évaporation encore deux fois pour s'assurer de l'élimination complète de l'acide fluorhydrique, puis évaporer la solution à 3-4 mL. Ajouter environ 10 mL d'eau et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré (Remarque 17) et chauffer à feu doux jusqu'à ce que la solution devienne claire (Remarque 23). Transvaser la solution obtenue dans un bécher de 600 mL, diluer à environ 200 mL avec de l'eau et procéder à la séparation du fer par l'hydroxyde d'ammonium (Remarque 24), à la dissolution du précipité obtenu (Remarque 25) et au dosage subséquent du fer tel que décrit dans le mode opératoire A b).

C - Roches et minéraux silicatés réfractaires

Placer 0,5-1 g d'échantillon en poudre, renfermant jusqu'à 150 mg de fer dans un creuset en platine de 30 mL et calciner dans un four à

moufle à 800-900°C pendant 30 minutes environ (Remarque 26). Refroidir le creuset, ajouter un excès de masse de carbonate de sodium 5 fois plus grand, mélanger et couvrir le mélange de 0,5-1 g de carbonate de sodium. Placer un couvercle en platine sur le creuset, chauffer pendant 5-10 minutes à basse température, puis faire fondre à 900-1 000°C pendant 30 minutes environ (Remarque 13). Enlever le couvercle, faire tourner le creuset pour répartir le produit fondu en une couche mince sur la paroi interne du creuset et laisser refroidir. Placer le creuset et son couvercle dans un bécher en Téflon de 400 mL (couvert) contenant approximativement 40 mL d'eau et ajouter par petites quantités 30 mL d'acide perchlorique concentré. Après la dissolution complète du produit fondu, enlever le creuset et son couvercle après les avoir bien rincés à l'eau chaude.

Ajouter 10 mL d'acide fluorhydrique concentré et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer de nouveau la solution aux fumées. Répéter le rinçage et l'évaporation encore deux fois pour s'assurer de l'élimination complète de l'acide fluorhydrique. Évaporer la solution à environ 5 mL ou jusqu'au début de la cristallisation des sels de sodium, refroidir, ajouter environ 25 mL d'eau et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Transvaser la solution dans un bécher de 600 mL, diluer à environ 200 mL avec de l'eau et procéder à la séparation du fer à l'hydroxyde d'ammonium (Remarque 14) puis à la dissolution du précipité (Remarque 25) et enfin au dosage subséquent du fer tel que décrit dans le mode opératoire A b).

REMARQUES

1. Si l'on utilise du bichromate de potassium pur et sec, il n'est pas nécessaire d'étalonner la solution.
2. L'excès de chlorure stanneux ne devrait pas dépasser 0,2 mL. Un plus grand excès peut entraîner la formation de mercure libre finement divisé (indiqué par la présence d'un précipité gris ou noir) selon la réaction suivante:

$$SnCl_2 + HgCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg\downarrow$$

Ce mercure perturbe complètement le dosage, car il réagit avec la solution de titrage. Un grand excès peut également provoquer la formation des quantités considérables de chlorure mercureux qui réagit aussi dans une certaine mesure avec la solution de titrage (5,10). Après l'addition de suffisamment de solution de chlorure stanneux, il se forme un léger précipité soyeux de chlorure mercureux (5).

3. Si l'intervalle de temps suivant l'addition du chlorure mercurique est inférieur à 5 minutes, les résultats peuvent être trop élevés en raison de l'oxydation incomplète de l'excès de chlorure stanneux. Inversement, un trop long intervalle peut conduire à de faibles résultats.
4. Comme le potentiel redox de l'indicateur est plus faible que celui du système fer ferreux-ferrique au voisinage du point de virage, il est nécessaire d'ajouter de l'acide phosphorique, qui abaisse le potentiel d'oxydation du système fer ferreux-ferrique en formant un complexe incolore avec l'ion ferrique. Il devient alors plus facile de déceler le point du virage (10).
5. Au voisinage du point de virage, la solution devient verte, puis bleu-vert ou bleu-grisâtre en présence de grandes quantités de fer. À ce point, on devrait ajouter avec précaution et goutte à goutte la solution de bichromate jusqu'au virage au bleu-violet. On peut éviter facilement un "surtitrage" en commençant le titrage de la solution de fer en l'absence d'acide phosphorique jusqu'à l'apparition d'une coloration vert foncé puis en ajoutant l'acide phosphorique et en titrant jusqu'au point de virage (10). Le titrage devrait être achevé le plus rapidement possible, pour éviter la réaction possible entre le chlorure mercureux et l'ion ferrique (III) (11).

$$Hg_2Cl_2 + 2FeCl_3 \rightarrow 2HgCl_2\ 2FeCl_2$$

Une masse de 0,2000 g de fer métallique exige 35,81 mL de solution de bichromate de potassium 0,1 N.

6. En l'absence de fer, l'indicateur de diphénylaminesulfonate de sodium ne réagit pas avec la solution de bichromate de potassium. En présence de faibles quantités de fer, l'indicateur réagit lentement (2). Par conséquent, pour éviter un surtitrage du blanc en raison de la lenteur du virage de l'indicateur, il est recommandé d'ajouter à la solution 1 mL de solution de sulfate ferreux ammoniacal 0,1 N immédiatement avant le titrage par le bichromate pour favoriser la réaction de l'indicateur. La solution de sulfate ferreux ammoniacal utilisée devrait être étalonnée comme suit avec la solution de bichromate de potassium 0,1 N (12):

   Dans un bécher de 600 mL, placer 10 mL d'acides sulfurique et phosphorique à 50 % exempts d'oxygène, diluer à 300 mL avec de l'eau, ajouter 1 mL de solution de sulfate ferreux ammoniacal 0,1 N et une pastille d'indicateur au diphénylaminesulfonate de sodium. Titrer avec précaution jusqu'à l'apparition d'une coloration violet foncé, ajouter ensuite 25 mL de la solution de fer (II) et titrer jusqu'au virage. Calculer l'équivalent de bichromate de la solution de sulfate ferreux ammoniacal à partir du volume de bichromate nécessaire à l'oxydation du fer contenu dans la partie aliquote de 25 mL.

   Le volume de la solution de bichromate de potassium 0,1 N nécessaire au titrage du blanc (qui comprend le blanc d'indicateur) est obtenu en soustrayant le volume (calculé) de solution de bichromate équivalant à 1 mL de solution de sulfate ferreux ammoniacal 0,1 N.

   Une autre méthode de correction de l'essai à blanc consiste à ajouter 1 mL de solution de sulfate ferreux ammoniacal 0,1 N au blanc et à la solution de fer réduit, juste avant le titrage. Le résultat obtenu pour la solution de fer est corrigé en soustrayant celui de l'essai à blanc. Cette méthode élimine l'étalonnage préalable de la solution de sulfate ferreux ammoniacal.

7. À moins qu'on ait à doser le fer selon les modes opératoires A c) et d), l'arsenic et l'antimoine, s'il y a lieu, devraient être éliminés comme suit à ce stade par volatilisation sous forme de bromures:

   Ajouter 10 mL d'acide bromhydrique et perchlorique concentrés, et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau et ajouter une nouvelle fois 10 mL d'acide bromhydrique concentré. Évaporer la solution à 3-4 mL, puis ajouter 30 mL d'acide chlorhydrique concentré, chauffer pour dissoudre les sels et poursuivre l'analyse tel que décrit précédemment.

   L'étain est également volatilisé sous forme de bromure dans cette méthode.

8. La décomposition par l'acide chlorhydrique uniquement convient en général pour la plupart des agglomérés, des scories de haut-fourneau, des scories basiques et des minerais de fer. On devrait d'abord faire bouillir les scories basiques et les scories de haut-fourneau dans l'eau puis ajouter lentement de l'acide chlorhydrique pour éviter la formation de globules qui résistent à la décomposition. La décomposition de minerais et de produits de traitement moins solubles peut être facilitées par l'addition d'acide fluorhydrique concentré en utilisant un bécher en Téflon, suivie d'une évaporation aux fumées d'acide perchlorique ou d'anhydride sulfurique, pour chasser l'excès d'acide fluorhydrique de la solution (1).

   Les méthodes suivantes son également recommandées pour la décomposition de certains minerais, produits du traitement et de scories (1,13).

   a) Les oxydes de fer, y compris les hématites rouges et brunes; les minerais de fer magnétique, le fer spathique, les pyrites grillées et les briquettes de minerais de fer peuvent être décomposés par chauffage à 80-90°C avec de l'acide chlorhydrique et

quelques gouttes d'eau solution de chlorure stanneux à 5 %. Pour obtenir une décomposition complète de la prise, il peut être nécessaire d'ajouter une plus grande quantité de chlorure stanneux qui facilite beaucoup la décomposition; on devrait toutefois éviter d'utiliser un excès de chlorure stanneux, qui décolore complètement la solution. Il devient alors nécessaire d'oxyder de nouveau le fer par le peroxyde d'hydrogène, puis de faire bouillir fortement la solution pour éliminer le peroxyde en excès, avant de réduire et de titrer le fer. Si un résidu coloré subsiste, il devrait être éliminé par filtration, calciné dans un creuset en platine, et enfin traité tel que décrit dans le mode opératoire A a). Après dissolution du précipité d'oxydes hydratés (Remarque 14) dans l'acide chlorhydrique dilué, on devrait ajouter la solution obtenue au filtrat initial.

Les minerais sulfurés contenant des matières organiques devraient être grillés dans un creuset en porcelaine au-dessus d'une flamme nue pendant environ 30 minutes jusqu'à l'oxydation complète, puis dissous tel que décrit précédemment.

b) On peut décomposer les minerais réfractaires renfermant des quantités appréciables de silice par fusion dans un creuset en platine avec un mélange de carbonates de sodium et de potassium (Remarque 13). Les minerais d'oxyde à faible teneur en silice peuvent être décomposés par fusion avec du pyrosulfate de potassium dans un creuset en Vitréosil. Les produits fondus obtenus sont ensuite dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué et, si nécessaire, le fer devrait être précipité sous forme d'oxyde hydraté tel que décrit dans le mode opératoire A b) pour éliminer le platine qui peut être introduit dans le produit au cours de la fusion dans le creuset en platine. Si la décomposition de la prise après la fusion avec du pyrosulfate de potassium reste incomplète, il peut être nécessaire (Remarque 12) de traiter le résidu insoluble avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique, puis de le soumettre à une fusion avec du carbonate de sodium, enfin de séparer le fer du platine sous forme d'oxyde hydraté tel que décrit dans la partie subséquente du mode opératoire A a).

c) On parvient à une meilleure décomposition des scories acides en les traitant par les acides sulfurique, nitrique et fluorhydrique dans un bécher en Téflon, puis en évaporant la solution obtenue aux fumées d'anhydrique sulfurique pour éliminer l'excès d'acides nitrique et fluorhydrique.

d) Les minerais de titane et leurs produits de traitement peuvent être convenablement décomposés par fusion avec du pyrosulfate de potassium dans un creuset en Vitréosil, si tous les minéraux de fer son solubles. En présence de silicates de fer insolubles, la prise peut être décomposée dans un bécher en Téflon avec les acides sulfurique et fluorhydrique, puis la solution évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique pour chasser l'excès d'acide fluorhydrique.

e) Les minerais de manganèse et leurs produits de traitement peuvent être décomposés par les acides chlorhydrique et sulfureux ou par les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique, puis la solution évaporées aux fumées d'anhydride sulfurique pour enlever l'acide nitrique.

f) Les minerais de chrome et leurs produits de traitement peuvent être décomposés par les acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique, puis la solution évaporée aux fumées d'acide perchlorique. Ensuite, on peut éliminer le chrome par volatilisation sous forme de chlorure de chromyle, par additions répétées de petites quantités d'acide chlorhydrique concentré et évaporation de la solution aux fumées d'acide perchlorique après chaque addition.

Si on emploie l'une des méthodes de décomposition susmentionnées, procéder au dosage du fer selon les modes opératoires A a) à d), selon les teneurs en vanadium, molybdène, tungstène ou cuivre. Si la prise contient du titane, il faut s'assurer de l'oxyder à

l'état tétravalent soit pendant, soit après la décomposition (Remarque 9). Si la prise contient de l'arsenic ou de l'antimoine, il faut que ces deux éléments soient chassés par volatilisation sous forme de bromures, tel que décrit dans la Remarque 7, avant la réduction et le titrage du fer. Si la solution de prise contient des quantités appréciables de sels de potassium résultant de la fusion avec du pyrosulfate de potassium ou un mélange de carbonates de sodium et de potassium, on devrait volatiliser l'antimoine et l'arsenic dans un milieu d'acide sulfurique-acide bromhydrique. Avant la réduction, la solution doit contenir suffisamment d'acide chlorhydrique concentré (20-25 mL par exemple) pour assurer la réduction complète du fer.

9. Il n'est pas nécessaire d'ajouter des cristaux de chlorate de potassium pour oxyder le titane si on utilise de l'acide nitrique ou de l'acide perchlorique pour décomposer la prise (Remarque 8).

10. En l'absence de résidu insoluble dans les acides, procéder à la réduction et au titrage subséquent du fer total tel que décrit.

11. Si on ne recherche que le fer soluble dans l'acide chlorhydrique, jeter le résidu et procéder à la réduction et au titrage du fer.

12. S'il ne subsiste qu'un petit résidu parfaitement blanc, on peut négliger le traitement subséquent du résidu sans fausser de façon significative le titrage du fer (3).

13. Il est nécessaire de travailler en milieu oxydant durant les fusions avec le carbonate de sodium, car autrement le fer et d'autres éléments facilement réductibles (plomb et zinc par exemple), formeront des alliages avec le platine du creuset. Si la fusion est réalisée au-dessus d'une flamme, le mélange devrait être chauffé graduellement pour éviter les pertes par éclaboussures, la flamme ne devrait pas envelopper complètement le creuset et le fond de ce dernier ne devrait jamais être en contact avec le cône bleu de la flamme du brûleur. En général, la fusion à la flamme entraîne une certaine perte de fer de la prise qui s'allie au creuset en platine. L'emploi d'un four à moufle permet de garder le milieu oxydant au cours de la fusion en utilisant d'abord un four froid ou à une température inférieure à 500°C puis en amenant graduellement la température à la valeur désirée (900-1 000°C).

14. Cette séparation est nécessaire pour éliminer le platine qui peut être introduit dans le produit fondu au cours de la fusion du résidu dans le creuset en platine (5,6).

15. Les prises contenant plus de 150 mg de fer environ ne peuvent être traitées convenablement par cette méthode en raison du volumineux précipité d'oxyde de fer (III) hydraté.

16. Si on ne recherche que le fer soluble dans les acides, jeter le résidu, évaporer le filtrat à 10 mL environ et procéder à la séparation et au titrage subséquent du fer.

17. À ce stade, la solution devrait renfermer environ 10 mL d'acide chlorhydrique concentré pour produire suffisamment de chlorure d'ammonium (2-3 % p/v), (formé au cours de la neutralisation de la solution par l'hydroxyde d'ammonium) pour maintenir en solution le calcium, le magnésium et le manganèse pendant la séparation du fer par l'hydroxyde d'ammonium (1 mL d'acide chlorhydrique concentré équivaut à 0,625 g de chlorure d'ammonium).

18. Si la prise contient des quantités appréciables de molybdène ou de cuivre, il est recommandé de précipiter de nouveau l'oxyde de fer hydraté pour s'assurer de l'élimination complète de ces éléments qui peuvent être occlus ou absorbés par le précipité.

19. Une autre possibilité serait de décomposer les minerais de fer par fusion en présence d'un excès de masse 10 fois plus grand d'un mélange de 30 % de carbonate de sodium et de 70 % de peroxyde de sodium dans un creuset en alundum. Le fer, peut être séparé directement du vanadium, du tungstène, et du molybdène par filtration de la solution aqueuse du produit fondu (2). Avec cette méthode, procéder comme suit:

Placer le creuset et le produit refroidi, dans un bécher de 250 mL, ajouter environ 100 mL d'eau et faire bouillir à feu doux pour désagréger le produit fondu. Enlever le creuset après l'avoir bien rincé à l'eau chaude, filtrer, laver et dissoudre le précipité tel que décrit. Laver le creuset avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 50 % et ajouter cette solution de lavage à celle du fer puis procéder tel que décrit. S'il est nécessaire de précipiter à nouveau le fer (Remarque 20), évaporer la solution à 10 mL et précipiter le fer avec une solution d'hydroxyde de sodium à 10 % en présence de peroxyde d'hydrogène comme décrit.

20. Si la prise contient une quantité appréciable de vanadium, de tungstène ou de molybdène, il est recommandé de précipiter de nouveau l'oxyde de fer hydraté pour s'assurer de l'élimination complète de ces éléments qui peuvent être occlus ou absorbés par le précipité.

21. On peut également décomposer la prise dans un bécher en Téflon, mais il est plus difficile de déceler la fin de la réaction de décomposition que dans une capsule en platine, en raison de la couleur blanche du bécher. Si on peut parvenir facilement à une décomposition complète après le traitement ultérieur par les acides, et si la prise ne contient pas de platine ou plus de 2 mg de tungstène, 0,5 mg de cuivre, de molybdène ou de vanadium, l'utilisation d'un bécher en Téflon s'avère avantageuse (Remarque 24), puisqu'il n'est plus nécessaire de séparer le fer par l'hydroxyde d'ammonium. Si, dans ces conditions, on utilise un bécher en Téflon, ajouter 10 mL d'eau et 20 mL d'acide chlorhydrique concentré après l'évaporation initiale de la solution à 3-4 mL. Chauffer jusqu'à ce que la solution devienne claire, transvaser dans un bécher de 600 mL, évaporer à 25 mL environ et procéder directement à la réduction et au titrage subséquent du fer.

22. Pour éviter des pertes résultant de la réaction rapide entre les carbonates et l'acide, s'il s'agit de roches carbonatées, humecter la prise avec 10 mL d'eau environ, couvrir la capsule et ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré par petites portions. À la fin de la décomposition des carbonates, ajouter les quantités recommandées d'acide fluorhydrique et d'acide perchlorique et poursuivre l'analyse tel que décrit.

23. Si l'on ne parvient pas à une décomposition complète de la prise par le traitement aux acides fluorhydrique, chlorhydrique et perchlorique, et s'il subsiste un résidu considérable, insoluble en milieu acide (Remarque 12), on devrait le séparer par filtration, le calciner dans un creuset en platine puis le traiter tel que décrit dans le mode opératoire A a). Après la dissolution du produit fondu en carbonate de sodium ou pyrosulfate de potassium dans l'acide chlorhydrique dilué, ajouter la solution obtenue au filtrat initial et poursuivre l'analyse tel que décrit. Il est possible et peut-être avantageux de doser le fer en appliquant le mode opératoire C.

24. Cette séparation est nécessaire pour éliminer le platine qui a pu s'introduire dans la solution au cours de la décomposition dans la capsule de platine (5). Le cuivre et le molybdène sont en même temps séparés par cette opération. Néanmoins, à l'exception des minéraux renfermant du cuivre et du molybdène, les teneurs de ces éléments, dans les échantillons des matières mentionnées, ne sont pas, en général, suffisantes pour fausser le résultat du dosage du fer.

25. Si la prise contient plus de 0,5 mg environ de vanadium ou plus de 2 mg de tungstène, évaporer la solution obtenue après la dissolution de l'oxyde de fer hydraté à environ 10 mL, diluer à 100 mL avec de l'eau et procéder à la séparation par l'hydroxyde de sodium-peroxyde d'hydrogène et au dosage du fer tel que décrit dans le mode opératoire A c). À l'exception des minéraux con-

tenant du tungstène, les prises de matières mentionnées ne contiennent pas, en général, des quantités de tungstène ou de vanadium suffisantes pour fausser le résultat du dosage du fer.

26. La calcination de la prise oxyde les substances réductrices (pyrite et matières carbonées par exemple) qui pourraient attaquer le creuset en platine au cours de la fusion subséquente.

CALCULS

Normalité de la solution de bichromate de potassium (N_{DK})

$$= \frac{\text{masse de fer (g)}}{0,05585 \times (V-v)}$$

où:

V = volume (mL) de solution de bichromate de potassium nécesaire pour le fer

v = volume (mL) de solution de bichromate de potassium nécessaire pour le blanc

Équivalent en fer (mg/mL) de la solution de bichromate de potassium (Fe_{EQ})

$$= N_{KD} \times 55,85$$

ou

$$= \frac{\text{masse de fer (mg)}}{V-v}$$

où

V et v sont définis comme précédemment

$$\% \text{ Fe} = \frac{(V_S - V_B) \times Fe_{EQ}}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = est le volume (mL) de solution de bichromate de potassium nécessaire au dosage de la prise

V_B = est le volume (mL) de solution de bichromate de potassium nécessaire au dosage du blanc

$\% Fe_2O_3 = 1,430 \times \% Fe$

$\% FeO = 1,287 \times \% Fe$

$\% Fe_3O_4 = 1,382 \times \% Fe$

AUTRES APPLICATIONS

Avec des modifications appropriées aux techniques de décomposition et de séparation, les modes opératoires A a) à A d) peuvent servir à doser le fer dans les matières réfractaires à base de silice, et de chrome-magnésite ainsi que dans les alliages ferreux (1). La méthode décrite en B s'applique aux briques réfractaires, au ciment et au verre, tandis que la méthode décrite en C s'applique à la bauxite et à la magnésite.

RÉFÉRENCES

1. Methods of Analysis Committee of the Metallurgy (General) Division of the British Iron and Steel Research Association. "Determination of iron in ores, slags and refractories"; J. Iron Steel Inst London 171:392; 1952.

2. International Organization of Standardization Technical Committee 102 Sub-Committee 2. "Determination of total iron content"; Document ISO/TC 102/SC 2 (Secretariat-35) N 130E; 1967.

3. American Society for Testing and Materials. "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E277-69: 758-761; 1971.

4. Ingles, J.C. "Manual of analytical methods for the uranium concentrating plant" (Part III); Mines Branch Monograph 866; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; Method Fe-3; 1958.

5. Hillebrand, W.F. Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 384-397; 1953.

6. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 2:273-275, 293-294; 1962.

7. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:539, 542-544; 1962.

8. Idem. "Diphenylamine as indicator in the reduction of vanadic acid"; Ind Eng Chem 17:314-316; 1925.

9. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York; Wiley; 81-85; 1938.

10. Kolthoff, I.M. et Belcher, R. "Volumetric analysis"; New York, Interscience; III:170-178; 1957.

11. Référence 10 ci-dessus, p. 10-11.

12. Référence 10 ci-dessus; p. 181.

13. Référence 7 ci-dessus, p. 530-531, 546-547, 1 114.

DOSAGE DU FER TOTAL DANS LES MINERAIS, LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT ET LES SCORIES PAR TITRAGE AVEC LE BICHROMATE DE POTASSIUM APRÈS RÉDUCTION PAR LE SULFURE D'HYDROGÈNE

PRINCIPE

La présente méthode est basée sur la réduction du fer à l'état divalent par le sulfure d'hydrogène dans un milieu d'acide sulfurique d'environ 0,36 M. Le fer est dosé par titrage du fer (II) obtenu, avec une solution de bichromate de potassium, dans un milieu d'acide sulfurique 0,5 M et d'acide phosphorique 0,2 M environ en présence de diphénylaminesulfonate de sodium comme indicateur interne. Les réactions sont les suivantes:

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S \rightarrow 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S\downarrow$$

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

La prise est décomposée par les acides chlorhydrique et nitrique (ou par traitement avec d'autres acides appropriés ou encore par fusion avec un fondant convenable, selon la nature de la matière à analyser). La matière insoluble dans les acides est séparée par filtration et calcinée. La silice est chassée par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium. Le résidu est fondu avec du carbonate de sodium ou du pyrosulfate de potassium, le produit fondu obtenu est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. La solution est ajoutée au filtrat initial et le fer est en dernier lieu réduit par le sulfure d'hydrogène. Après élimination des sulfures insolubles par filtration, le fer contenu dans le filtrat obtenu est titré en dernier lieu avec une solution de bichromate de potassium.

INTERFÉRENCES

Après leur réduction par le sulfure d'hydrogène, il n'y a aucune interférence due aux éléments qui autrement interfèrent dans le dosage du fer total par volumétrie au chlorure stanneux-bichromate de potassium en raison de leur réduction et de leur oxydation subséquente par le bichromate de potassium (par exemple: arsenic, antimoine, platine, or, molybdène, tungstène et uranium) de même que le cuivre qui produit des interférences durant l'opération précédente en accélérant l'oxydation du fer (II) par l'air (1,3,4). L'uranium n'est pas réduit par le sulfure d'hydrogène et l'arsenic, l'antimoine, le platine, l'or, le molybdène, le cuivre et divers autres éléments (mercure, bismuth, cadmium, plomb, étain, sélénium, argent et palladium par exemple) sont précipités sous forme de sulfures au cours de la réduction et sont séparés du fer par filtration. Le tungstène (VI) est hydrolysé dans une large mesure dans le milieu d'acide sulfurique employé pour la réduction et il est par la suite éliminé avec le précipité de sulfures. Le tungstène (VI) résiduel subsistant dans le filtrat ne produit pas d'interférence dans le dosage du fer. Le vanadium n'interfère pas parce qu'il est réduit à l'état tétravalent.

En raison de sa coloration intense en solution, de grandes quantités de chrome (III) peuvent interférer en masquant le virage violet-bleu de l'indicateur de diphénylaminesulfonate de sodium. L'interférence due à de grandes quantités de chrome peut être évitée par volatilisation du chlorure de chromyl d'un milieu d'acides chlorhydrique et perchlorique. Une quantité modérée de chrome n'interfère pas.

L'interférence due au titane (III) éventuellement présent dans l'échantillon est évité en l'oxydant avec l'acide nitrique pendant l'étape de décomposition (1). Le titane (IV) n'est pas réduit par le sulfure d'hydrogène. Cette étape d'oxydation élimine aussi l'interférence due aux matières organiques.

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons contenant 0,5 % ou plus de fer, mais on peut aussi analyser des matières à plus faibles teneurs si

on se sert d'une solution de bichromate de potassium plus dilué (0,02 N, par exemple) pour le titrage (1).

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE BICHROMATE DE POTASSIUM 0,1 N ($16,67 \times 10^{-3}$ M). Préparer tel que décrit dans la méthode volumétrique à chlorure stanneux et bichromate pour le fer total (p.466).

SOLUTION DU SULFATE FERREUX AMMONIACAL 0,1 N (0,1 M). Préparer selon la méthode mentionnée ci-haut.

PASTILLES D'INDICATEUR DIPHÉNYLAMINE SULFONATE DE SODIUM (oxydé) (0,001 g) OU SOLUTION OXYDÉE. Préparer selon la méthode mentionnée ci-haut.

SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM à 0,5 % *m/V*.

SOLUTION D'ACIDE NITRIQUE ET D'EAU DE BROME à 10 % *V/V* et saturée respectivement. Ajouter 50 mL d'acide nitrique concentré à 450 mL d'eau saturée de brome.

SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

ACIDE PHOSPHORIQUE (exempt d'oxygène) à 50 % *V/V*. Préparer avec de l'eau exempte d'oxygène.

SULFURE D'HYDROGÈNE GAZEUX (en cylindre).

SOLUTION DE LAVAGE AU SULFURE D'HYDROGÈNE. Acide sulfurique à 2 % saturé de sulfure d'hydrogène.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 2 % *V/V*.

EAU (exempt d'oxygène). Fraîchement bouillie et refroidie.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE BICHROMATE DU POTASSIUM

Étalonner la solution par rapport au fer pur tel que décrit dans le dosage volumétrique du fer total par le chlorure stanneux et le bichromate de potassium (p.467). Corriger les résultats obtenus en soustrayant celui de la réduction d'un blanc. Déterminer la normalité de la solution de bichromate de potassium et calculer l'équivalent de fer (mg/mL), (1 mL de solution 0,1 N de bichromate de potassium équivaut à 5,585 mg de fer).

Il est également possible d'étalonner la solution de bichromate de potassium par rapport à un échantillon de minerai de fer de teneur en fer connue, ou par rapport au fer pur (0,2000 g) en traitant ces matières suivant le mode opératoire décrit. L'équivalent de fer peut être déterminé par calcul direct.

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire un blanc de réactif est analysé parallèlement aux prises.

Placer 0,25-1 g d'échantillon en poudre, contenant jusqu'à 250 mg environ de fer, dans un bécher de 250 mL, et ajouter 25 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher et chauffer à feu doux jusqu'à la décomposition complète de la prise ou de la substance soluble en milieu acide (Remarque 1). Ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré, chauffer à feu doux pendant 15 minutes (Remarque 2), puis enlever le couvercle et diluer la solution à 50 mL environ avec de l'eau tiède. Si nécessaire, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) dans un bécher de 600 mL (Remarque 3), et transférer complètement le résidu insoluble sur le papier filtre. Laver bien le papier et le résidu avec une solution tiède d'acide chlorhydrique à 2 % jusqu'à la disparition de la couleur jaune de chlorure ferrique. Laver 6-8 fois le résidu et le papier avec de l'eau tiède (Remarque 4). Évaporer le filtrat et les solutions de lavage recueillis à environ 25 mL.

Placer le papier et le résidu dans un creuset en platine de 30 mL, faire brûler le papier à basse température et calciner à 750°C. Laisser refroidir le creuset et ajouter 1 mL d'acide sulfurique à 50 % et 3-5 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pour décomposer le résidu, puis évaporer la solution à sec pour chasser le silice et l'excès d'acide sulfurique. Faire fondre le résidu avec 1-2 g de carbonate de sodium (Remarque 5) ou 2-3 g de pyrosulfate de potassium, refroidir et placer le

creuset dans un bécher de 250 mL. Ajouter 25 mL d'eau, couvrir le bécher et ajouter par petites portions 5 mL d'acide chlorhydrique concentré. Si nécessaire, chauffer à feu doux pour dissoudre le produit fondu, puis enlever le creuset après l'avoir bien rincé à l'eau chaude, et ajouter la solution obtenue au filtrat initial.

Ajouter dans la solution combinée 10 mL d'acide sulfurique à 50 % et évaporer aux fumées d'anhydride sulfurique (Remarque 6). Refroidir, rincer les parois du bécher et évaporer de nouveau la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour s'assurer de l'élimination complète de l'acide nitrique. Refroidir, diluer à 100 mL environ avec de l'eau et porter à l'ébullition. Ajouter, goutte à goutte, une solution de permanganate de potassium à 0,5 % jusqu'à l'apparition d'une teinte rose, puis ajouter 0,5 mL en excès (Remarque 7). Diluer la solution obtenue à environ 250 mL avec de l'eau, faire bouillir pendant plusieurs minutes, éloigner le bécher de la plaque chauffante et faire barboter dans la solution du sulfure d'hydrogène pendant 15 minutes environ. Traiter la solution par digestion pendant environ 15 minutes à 60°C, filtrer dans un Erlenmeyer de 1 L (papier filtre Whatman n° 42), et laver le bécher 3 fois et le papier filtre et le précipité 9-12 fois avec la solution de lavage au sulfure d'hydrogène (Remarques 8 et 9). Jeter le papier filtre et le précipité.

Ajouter au filtrat 10 mL d'acide sulfurique à 50 % et 4 ou 5 billes de verre et faire bouillir la solution pendant 10-20 minutes pour chasser le sulfure d'hydrogène (Remarque 10). Couvrir le flacon conique d'un petit verre de montre et refroidir la solution à environ 20°C dans un bain de glace. Si nécessaire, diluer la solution à 350 mL environ avec de l'eau exempte d'oxygène, ajouter 10 mL d'acide phosphorique à 50 % exempt d'oxygène et une pastille (ou 5 gouttes de solution) d'indicateur au diphénylaminesulfonate de sodium, et titrer immédiatement le fer avec la solution 0,1 N de bichromate de potassium (Remarque 11) tel que décrit dans la méthode volumétrique au chlorure stanneux/bichromate (p.466). Corriger le résultat obtenu pour la prise en soustrayant celui de l'essai à blanc.

REMARQUES

1. Si l'on ne recherche que le fer soluble dans l'acide chlorhydrique omettre l'addition d'acide nitrique, filtrer la solution et laver le résidu et le papier filtre tel que décrit dans le mode opératoire subséquent. Jeter le résidu. Ajouter au filtrat 10 mL d'acide sulfurique à 50 %, évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique, puis poursuivre l'analyse tel que décrit en réduisant au sulfure d'hydrogène et en titrant le fer par la suite.
2. La décomposition par les acides chlorhydrique et nitrique convient généralement à la plupart des minerais de fer, des agglomérés, des scories de haut-fourneau et des scories basiques. On devrait d'abord traiter les scories de haut-fourneau et les scories basiques dans l'eau bouillante, puis ajouter lentement l'acide chlorhydrique pour éviter la coagulation de la prise en globules résistant à l'attaque acide. La décomposition des minerais et leurs produits de traitement moins solubles peut être facilité par l'addition d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique concentrés. La décomposition sera réalisée dans un bécher en Téflon et sera suivie d'une évaporation de la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour chasser l'excès d'acide fluorhydrique (1).

   Les méthodes de décomposition recommandées pour certains minerais, produits de traitement et scories sont décrites dans la Remarque 8 (p.471) de la méthode de dosage volumétrique du fer total par chlorure stanneux-bichromate. Si on emploie une de ces méthodes et si on n'a pas utilisé d'acide sulfurique au cours de la décomposition, il faut ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 50 % à la solution combinée obtenue après la décomposition de la prise et le traitement du résidu (Remarque 4). Il faut que la solution soit par la suite évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique, avant la réduction au sulfure d'hydrogène, pour éliminer les autres acides employés au cours de la décomposition. Il n'est pas nécessaire d'éliminer

le platine qui peut s'introduire dans la solution pendant la précipitation sous forme de sulfure au cours de la réduction au sulfure d'hydrogène, donc séparé du fer par filtration.

3. En l'absence de résidu insoluble en milieu acide, ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 50 %, puis évaporer aux fumées d'anhydride sulfurique et procéder, tel que décrit, à la réduction et au titrage du fer.

4. En présence d'une petite quantité de résidu parfaitement blanc, on peut omettre le traitement subséquent de ce résidu sans fausser de façon considérable le résultat du dosage du fer (3).

5. Il faut garder le milieu oxydant au cours des fusions avec le carbonate de sodium, car autrement le fer et d'autres éléments facilement réductibles (plomb et zinc par exemple), formeront des alliages avec le platine du creuset. Si la fusion est réalisée à l'aide d'une flamme, chauffer graduellement le mélange pour éviter les pertes par éclaboussures. La flamme ne devrait pas entourer complètement le creuset dont le fond ne devrait pas toucher le cône bleu de la flamme. Les fusions à la flamme entraînent en général des pertes de fer par réaction du métal de l'échantillon avec le platine du creuset. On peut s'assurer de garder le milieu oxydant en utilisant un four à moufle, d'abord froid ou à une température inférieure à 500°C puis amené graduellement à la température désirée (c'est-à-dire 900-1 000°C).

6. Si la prise contient une quantité appréciable de calcium, une évaporation prolongée en présence d'acide sulfurique peut entraîner la formation de sels difficiles à dissoudre de nouveau. Dans ce cas, évaporer la solution aux fumées juste assez longtemps pour éliminer les acides chlorhydrique et nitrique, puis refroidir la solution, rincer les parois du bécher et évaporer de nouveau jusqu'à l'apparition de légères fumées d'anhydride sulfurique (3).

7. L'addition de la solution de permanganate de potassium est nécessaire pour assurer l'oxydation complète des matières carbonées et des éléments qui peuvent se trouver dans la solution sous leur forme réduite (l'arsenic, l'antimoine, le titane, le tungstène, le molybdène et le vanadium par exemple) particulièrement si la décomposition n'a pas été réalisée dans un milieu oxydant (emploi d'acide nitrique ou perchlorique) (Remarques 1 et 2) (1).

8. Pour éviter des pertes possibles de fer par occlusion s'il se forme une grande quantité de précipité, les sulfures devraient être précipités de nouveau comme suit:

   Placer le bécher où était effectué la précipitation sous l'entonnoir, puis dissoudre le précipité dans la solution d'acide nitrique à 10 % et d'eau de brome à 5 % et laver bien le papier filtre avec de l'eau chaude. Jeter le papier filtre. Ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 50 % à la solution obtenue, évaporer 2 fois aux fumées d'anhydride sulfurique pour assurer l'élimination complète de l'acide nitrique et précipiter de nouveau, filtrer et laver le précipité de sulfure tel que décrit. Ajouter le filtrat au filtrat initial et poursuivre l'analyse tel que décrit précédemment (1).

   L'augmentation du volume de la solution de prise n'affecte pas le titrage subséquent du fer.

9. Comme le molybdène est partiellement réduit au cours de la séparation au sulfure d'hydrogène, sa précipitation peut être incomplète s'il se retrouve en quantités considérables. Le molybdène restant dans le filtrat peut être éliminé comme suit:

   Faire bouillir le filtrat pendant 10-20 minutes (Remarque 10) pour chasser le sulfure d'hydrogène et ajouter 5 mL d'une solution de permanganate de potassium à 0,5 % pour oxyder le molybdène résiduel. Répéter le traitement au sulfure d'hydrogène, filtrer, laver tout précipité additionnel de sulfure de molybdène obtenu tel

que décrit, puis poursuivre l'analyse comme décrit (1).

L'augmentation du volume de la solution de prise n'affecte pas le titrage subséquent du fer.

10. Une ébullition pendant 10 minutes suffit généralement pour éliminer le sulfure d'hydrogène en excès, mais il est recommandé d'en vérifier l'élimination au cours de l'ébullition en testant les vapeurs avec du papier d'acétate de plomb (1,2).

11. On peut aussi doser les prises contenant moins de 0,5 % de fer environ en titrant avec une solution de bichromate de potassium plus diluée (0,02 N par exemple). On devrait cependant utiliser une solution de sulfate ferreux ammoniacal de même normalité pour l'essai à blanc, comme il a été décrit dans la Remarque 6 (p.470) du mode opératoire du dosage volumétrique du fer total par le chlorure stanneux et le bichromate.

CALCULS

$$\% \text{ Fe} = \frac{(V_S - V_B) \times Fe_{EQ}}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de solution de bichromate de potassium nécessaire au dosage de la prise

V_B = volume (mL) de solution de bichromate de potassium nécessaire au dosage du blanc

Fe_{EQ} = l'équivalent en fer (mg/mL) de la solution de bichromate de potassium

$\% Fe_2O_3 = 1,430 \times \% Fe$

$\% FeO = 1,287 \times \% Fe$

$\% Fe_3O_4 = 1,382 \times \% Fe$

AUTRES APPLICATIONS

Avec des modifications appropriées du mode de décomposition, cette méthode peut être appliquée au dosage du fer dans les matériaux réfractaires à base de silice et de chromemagnésite et dans les alliages ferreux (1).

RÉFÉRENCES

1. Methods of Analysis Committee of the Metallurgy (General) Division of the British Iron and Steel Research Association. "Determination of iron in ores, slags and refractories"; J Iron Steel Inst London 171:392; 1952.

2. International Organization for Standardization Technical Committee 102 Sub-Committee 2. "Determination of total iron content"; Document ISO/TC 102/SC 2 (Secretariat-35) N 130E; 1967.

3. American Society for Testing and Materials. "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E246-68:741-744; 1971.

4. Furman, N.H. "Scott's standards methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:539; 1962.

DOSAGE DU FER TOTAL DANS LES MINERAIS DE TITANE ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT, LES SCORIES, ET LA CHROMITE PAR TITRAGE AU DICHROMATE DE POTASSIUM APRÈS RÉDUCTION DANS UN RÉDUCTEUR D'ARGENT

PRINCIPE

Cette méthode repose sur la séparation du fer d'avec certains éléments de la matrice en le précipitant sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium ou d'hydroxyde de sodium. Le fer est ensuite réduit à l'état divalent dans un milieu d'acide chlorhydrique d'environ 1 M en faisant passer la solution dans une colonne d'argent, puis il est dosé par titrage du fer (II) résultant avec du dichromate de potassium dans un milieu d'acide sulfurique d'environ 0,2 M-acide phosphorique 0,5 M en présence de diphénylaminesulfonate de sodium comme indicateur interne (1,2).

Les réactions correspondantes de ces processus sont:

$$FeCl_3 + Ag \rightarrow FeCl_2 + AgCl$$

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

Les minerais de titane et les produits de traitement sont décomposés par fusion avec un mélange de carbonate et de tétraborate de sodium. Ce produit de fusion est dissous dans de l'acide sulfurique dilué et le fer ainsi que le titane sont précipités sous forme d'oxydes hydratés par l'hydroxyde d'ammonium, et séparés du platine ou du cuivre par filtration. Le précipité est dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué et le fer dans la solution résultante est réduit dans un réducteur d'argent et titré avec une solution de dichromate de potassium.

Le chromite et les scories sont décomposées par fusion avec un mélange de peroxyde et d'hydroxyde de sodium. Le produit de fusion est digéré dans l'eau et le fer est séparé du chrome et du vanadium par filtration. Le fer est reprécipité par de l'hydroxyde de sodium pour enlever les éléments occlus et le précipité est dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. À moins que l'échantillon ne contienne du cuivre ou de grandes quantités de nickel, le fer est réduit et dosé comme décrit ci-dessus. En présence de ces éléments, le fer est séparé d'eux par précipitation sous forme d'oxydes hydratés par l'hydroxyde d'ammonium.

INTERFÉRENCES

Le cuivre, le platine, le molybdène et l'uranium interfèrent dans le dosage du fer car ils sont partiellement ou totalement réduits à un état de valence inférieur dans le réducteur d'argent et ils sont ensuite oxydés par le dichromate de potassium (2,4). Le nickel, le cobalt et le chrome (III) ne sont pas réduits mais de grandes quantités de ces éléments peuvent interférer en raison des couleurs qu'ils donnent à la solution et qui peuvent masquer le point de virage bleu-violet du diphénylaminesulfonate de sodium. Le chrome (VI) est réduit à l'état trivalent dans le réducteur d'argent, et le vanadium (V) est réduit à l'état quadrivalent qui n'est pas oxydé par le dichromate de potassium. Cependant, la présence de grandes quantités de chrome (VI) et de vanadium (V) peut diminuer l'efficacité du réducteur en réagissant avec une trop grande quantité d'argent. Des quantités modérées de nickel, de cobalt, de chrome et de vanadium n'interfèrent pas (2).

L'interférence due au cuivre, au molybdène, au platine et à de grandes quantités de nickel et de cobalt est éliminée en séparant le fer de ces éléments et d'autres éléments (calcium, magnésium, manganèse, zinc et cadmium) en le précipitant sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium à partir d'un milieu de chlorure d'ammonium (5). De la même façon, on évite l'interférence due à de grandes quantités de chrome (VI) et de vanadium (V), ainsi que le molybdène (VI), après que l'échantillon est fondu avec du peroxyde et de l'hydroxyde de sodium et que le produit de fusion est digéré dans de l'eau,

en séparant l'oxyde hydraté de fer (III) de ces éléments et d'autres éléments (arsenic, antimoine, étain et tungstène) par filtration (5,6). Bien que l'uranium ne soit pas séparé du fer par aucun de ces processus de séparation, les minerais contenant de la chromite et du titane et les produits de traitement ne contiennent généralement pas suffisamment d'uranium pour entraîner une erreur notable dans le résultat (2). Le titane n'interfère pas car il n'est pas réduit par l'argent (1,4).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant 1 % environ ou plus de fer.

APPAREILLAGE

APPAREIL DE RÉDUCTION DU FER. Voir la figure 1.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE DICHROMATE DE POTASSIUM 0,1 N ($16{,}67 \times 10^{-3}$ M). Préparer la solution comme décrit dans la métnode volumétrique au chlorure stanneux-bichromate pour le fer total (p. 466).

PASTILLES D'INDICATEUR DE DIPHÉNYLAMINESULFONATE (oxydé) DE SODIUM (0,001 g) ou SOLUTION OXYDÉE. Préparer la solution comme décrit dans la méthode ci-dessus pour le fer.

ARGENT. Dissoudre 30 g de nitrate d'argent dans environ 400 mL d'eau et ajouter quelques gouttes d'acide nitrique concentré. Suspendre une feuille de cuivre électrolytique d'environ 100 mm^2 dans la solution et l'agiter vigoureusement jusqu'à ce que l'argent soit complètement précipité. Laver l'argent par décantation avec de l'acide sulfurique à 2 % jusqu'à ce qu'il soit débarrassé de la plus grande partie du cuivre, puis le transférer dans le réducteur (Fig. 1) avec de l'eau. Agiter l'argent pour enlever les poches d'air et laver la colonne avec de l'acide sulfurique à 2 % jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de cuivre (Remarques 1 et 2) (3,4).

SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE-ACIDE CHLORHYDRIQUE 0,5 M (chacun). Ajouter 28 mL d'acide sulfurique concentré et 43 mL d'acide chlorhydrique concentré à environ 500 mL d'eau, puis refroidir la solution à la température ambiante et la diluer à 1 L avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE à 20 % *V/V*.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 5 % *m/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 10 % et 2 % *V/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 2 % *V/V*.

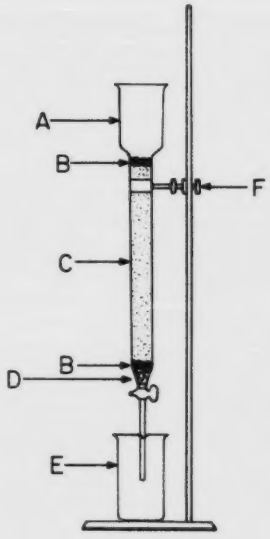

Fig. 1 - Appareil (réducteur à l'argent) pour la réduction du fer

A - Réservoir - capacité environ 100 mL
B - Laine de verre
C - Colonne d'argent - 20 x 120 mm
D - Billes de verre
E - Récipient de titrage - Bécher de 250 mL
F - Pince

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE DICHROMATE DE POTASSIUM

Étalonner la solution par rapport au fer pur comme décrit dans la méthode volumétrique au chlorure stanneux-bichromate pour le fer total (p. 467). Corriger le résultat obtenu en soustrayant celui que l'on obtient pour une solution de blanc qui est amenée dans le processus de ré-

duction. Calculer la normalité et l'équivalent en fer (mg/mL) de la solution de dichromate de potassium (1 mL de solution de dichromate de potassium 0,1 N = 5,585 mg de fer).

D'un autre côté, la solution de dichromate de potassium peut être étalonnée par rapport à 0,2000 g de fer métallique pur après l'avoir dissous dans 6 ou 7 mL d'acide chlorhydrique concentré et avoir appliqué à la solution de processus de réduction.

MODES OPÉRATOIRES

A - Minerais de titane et produits de traitement

Placer 0,2-1 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à environ 150 mg de fer (Remarque 3) dans un creuset en platine de 30 mL et calciner l'échantillon dans un four à moufle à 800-900°C pendant 5-10 min (Remarque 4). Refroidir le creuset, ajouter des portions de 5 g de carbonate de sodium anhydre et de tétraborate de sodium (Remarque 5) et mélanger bien. Couvrir le creuset avec un couvercle en platine, chauffer le contenu à basse température pendant environ 5 min, puis fondre le mélange à 900-1 000°C pendant environ 10 min (Remarque 6). Enlever le couvercle et remuer le creuset pour répartir le produit de fusion sous forme d'une couche mince sur les parois, puis laisser le creuset et le produit de fusion refroidir. Placer le creuset et le couvercle dans un bécher de 400 mL couvert contenant environ 100 mL d'acide sulfurique à 20 %. Si nécessaire, chauffer la solution à feu doux pour dissoudre le produit de fusion, puis enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés avec de l'eau chaude (Remarque 7).

Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré (Remarque 8) à la solution résultante et la neutraliser approximativement avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter l'oxyde de fer hydraté. Ajouter 5 mL en excès et bouillir la solution pour coaguler le précipité. Laisser le précipité reposer, puis filtrer (papier Whatman n° 40) la solution et laver le précipité 6 à 8 fois avec de l'hydroxyde d'ammonium à 2 % chaud. Jeter le filtrat et les solutions de lavage (Remarque 9). Placer le bécher dans lequel la précipitation a eu lieu sous l'entonnoir et dissoudre le précipité avec environ 50 mL d'acide chlornydrique à 10 % chaud. Laver le papier 6 à 8 fois avec de l'acide chlornydrique à 2 % chaud, puis le laver 2 ou 3 fois avec de l'eau chaude et le jeter (Remarque 10). Si nécessaire, évaporer la solution à environ 75 mL (Remarque 11).

Laver le réducteur à l'argent (Figure 1) avec environ 50 mL de solution d'acide chlornydrique 0,5 M-acide sulfurique 0,5 M et jeter les solutions de lavage. Faire passer la solution contenant le fer dans le réducteur à un débit d'environ 30 mL/min et recueillir la solution résultante dans un bécher de 250 mL (Remarque 12). Laver le bécher qui contenait la solution d'échantillon 3 fois avec des portions de 10 mL de la solution acide mixte et faire passer les solutions de lavage dans le réducteur. Laver le réducteur 2 fois avec des portions de 15 mL de la solution acide mixte, puis fermer le robinet alors qu'il reste encore de la solution de lavage au-dessus de l'argent. Ajouter 5 mL d'acide phosphorique concentré et une pastille d'indicateur de diphénylaminesulfonate de sodium (ou 5 gouttes de solution d'indicateur) dans la solution résultante et procéder immédiatement au titrage du fer avec la solution de dichromate de potassium 0,1 N comme décrit dans la méthode volumétrique au chlorure stanneux-bichromate pour le fer total (p.466).

B - Chromite et scories

Placer 0,2-1 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à environ 250 mg de fer dans un creuset en zirconium de 30 mL, ajouter une masse en excès 8 fois supérieure de peroxyde de sodium et mélanger bien. Ajouter 5 ou 6 pastilles d'hydroxyde de sodium et fondre avec précaution le mélange au-dessus d'une flamme libre jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement décomposé. Laisser le produit de fusion refroidir pendant environ 5 min, puis placer le creuset dans un bécher de 400 mL couvert et contenant 100 mL d'eau. Lorsque la réaction subséquente est terminée, enlever le creuset après l'avoir lavé avec une petite quantité d'acide chlorhydrique à 2 % et d'eau.

Bouillir la solution résultante pendant 10-15 min pour décomposer le peroxyde en excès, laisser le précipité reposer, puis filtrer (papier

Whatman n° 40) la solution et laver le bécher, le papier et le précipité bien avec la solution d'hydroxyde de sodium à 5 % chaude. Jeter le filtrat et les solutions de lavage (Remarque 13). À l'aide d'un jet d'eau, transvaser la masse du précipité dans le bécher initial et ajouter suffisamment d'acide sulfurique à 20 % pour le dissoudre et assurer un léger excès. Diluer la solution à environ 100 mL avec de l'eau et la neutraliser approximativement avec la solution d'hydroxyde de sodium à 5 %. Verser la solution dans un bécher de 400 mL contenant 100 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 5 % chaude et 4 ou 5 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 %, puis laver le bécher initial 3 fois avec des portions de 10 mL d'acide chlorhydrique à 2 % et ajouter les solutions de lavage à la solution contenant le précipité. Bouillir la solution pendant quelques minutes, la laisser reposer pendant environ 15 min, puis la filtrer sur le même papier filtre et laver bien le bécher, le papier et le précipité avec la solution d'hydroxyde de sodium à 5 % chaude. Jeter le filtrat et les solutions de lavage. Dissoudre le précipité comme décrit dans le mode opératoire A et recueillir la solution dans le bécher dans lequel la précipitation a eu lieu. Jeter le papier.

S'il n'y a pas de cuivre ou une quantité importante de nickel, procéder à la réduction et au dosage du fer comme décrit dans le mode opératoire A.

En présence de cuivre ou d'une grande quantité de nickel, procéder à la séparation de l'hydroxyde d'ammonium et au dosage du fer comme décrit dans la méthode A.

REMARQUES

1. On peut vérifier la présence de cuivre dans la solution de lavage par absorption atomique (p. 35) ou en ajustant le pH d'une portion convenable de la solution à 6,75 ± 0,25 avec de l'hydroxyde d'ammonium dilué et en agitant la solution avec une solution de cuproine dans de l'alcool n-amylique (p.146).
2. Lorsque le réducteur n'est pas utilisé, il doit être conservé rempli d'acide chlorhydrique 1 M (environ) et couvert d'un bécher renversé. La colonne se recouvre de chlorure d'argent qui la décolore après un usage continu. Lorsque ce revêtement sombre s'étend vers le bas de la colonne, jusqu'à la moitié ou les trois quarts de sa longueur, on peut régénérer la colonne de la façon suivante (2):

   Laver le réducteur avec de l'eau jusqu'à élimination de l'acide, puis le remplir avec de l'hydroxyde d'ammonium à 25 %. Après dissolution du chlorure d'argent (généralement en 10 ou 15 min) laver la colonne avec de l'eau jusqu'à disparition de l'hydroxyde d'ammonium, puis la remplir avec de l'acide chlorhydrique 1 M. Pour éviter la formation de composés d'argent explosifs, il faut acidifier immédiatement la solution d'argent ammoniacal.
3. On ne peut traiter facilement plus de 150 mL environ de fer par cette méthode en raison de la masse du précipité mixte d'oxyde hydraté de fer et de titane.
4. La calcination de l'échantillon oxyde toutes les substances réductrices (par exemple les matières carbonées et la pyrite) qui pourraient attaquer le creuset en platine pendant l'étape de fusion.
5. Il peut être plus pratique d'utiliser un mélange à 50 % de carbonate et de tétraborate de sodium pour fondre l'échantillon, en particulier si l'on doit analyser un nombre important d'échantillons.
6. Il faut maintenir les conditions d'oxydation pendant les fusions avec le carbonate de sodium sinon le fer et les autres éléments facilement réductibles (par exemple le plomb et le zinc) formeront des alliages avec le platine du creuset. Si l'on utilise une flamme pour la fusion, le mélange doit être chauffé graduellement pour éviter toute perte par éclaboussure, la flamme ne devant pas envelopper complètement le creuset et le fond du creuset ne devant jamais entrer en contact avec le cône bleu de la flamme du brûleur. Les fusions faites au-dessus d'une flamme entraînent généralement une certaine perte de fer de l'échantillon au creuset en pla-

tine. La présence d'une atmosphère oxydante pendant la fusion peut être assurée par l'utilisation d'un four à moufle, en commençant à froid ou en-dessous de 500°C puis par échauffement graduel à la température voulue (c'est-à-dire 900-1 000°C).

7. La solution d'échantillon peut aussi servir au dosage du titane comme décrit dans le processus A (p.569) de la méthode volumétrique au sulfate d'ammonium ferrique pour le titane, si elle est diluée à un volume défini (200 ou 250 mL) avec de l'eau et si l'on prend des parties aliquotes convenables de la solution résultante pour le dosage du fer et du titane.
8. Il devrait y avoir environ 10 mL d'acide chlornydrique concentré à cette étape pour fournir suffisamment de chlorure d'ammonium (c'est-à-dire 2-3 % w/v - qui se forme au cours de la neutralisation de la solution par l'hydroxyde d'ammonium, afin de conserver le calcium, et le manganèse dans la solution pendant la séparation subséquente du fer par l'hydroxyde d'ammonium. 1 mL d'acide chlornydrique concentré se transforme en 0,625 g de chlorure d'ammonium.
9. Ce processus de séparation est recommandé afin d'éliminer tout le platine qui peut avoir été introduit dans le produit de fusion pendant l'étape de fusion de l'échantillon dans le creuset en platine (5).
10. Si l'échantillon contient une quantité notable de cuivre, il est recommandé de reprécipiter l'oxyde de fer hydraté afin de s'assurer de l'élimination complète de tout le cuivre qui peut avoir été occlu par le précipité.
11. Si l'échantillon contient de l'arsenic ou de l'étain, ces éléments devraient être éliminés à ce moment en les volatilisant sous forme de bromures de la façon suivante:

    Ajouter 8 mL environ d'acide sulfurique concentré et 5-10 mL d'acide bromhydrique concentré et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir la solution et rincer les parois du bécher avec de l'eau, puis ajouter une portion supplémentaire de 5 mL d'acide bromhydrique et évaporer la solution à 4 ou 5 mL. Refroidir la solution à la température ambiante, ajouter environ 10 mL d'eau et 5 mL d'acide chlornydrique concentré et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Diluer la solution résultante à environ 75 mL avec de l'eau et procéder comme décrit.
12. Pour éviter que l'air ne soit aspiré à travers le réducteur, le niveau du liquide dans la colonne ne devrait pas descendre en-dessous de la surface de l'argent pendant les étapes de réduction et de lavage.
13. La reprécipitation subséquente du fer peut ne pas être nécessaire si l'échantillon ne contient que de faibles quantités de chrome, de vanadium ou de molybdène. Dans ce cas, dissoudre le précipité comme décrit dans la méthode A, puis selon l'absence ou la présence de cuivre ou d'une quantité importante de nickel, procéder au dosage du fer comme décrit dans la partie subséquente du mode opératoire.

CALCULS

$$\% \text{ Fe} = \frac{V \times Fe_{EQ}}{\text{masse de l'échantillon (mg)}} \times 100$$

où:

V = volume (mL) de solution de dichromate de potassium nécessaire pour la solution d'échantillon

Fe_{EQ} = équivalent en fer (mg/mL) de la solution de dichromate de potassium

$\% Fe_2O_3 = 1{,}430 \times \% Fe$

$\% FeO = 1{,}287 \times \% Fe$

$\% Fe_3O_4 = 1{,}382 \times \% Fe$

RÉFÉRENCES

1. Hitchen, A. "Methods for the analysis of ilmenite, titanium-bearing slags and other electric furnace slags - Part II: Rapid methods for the determination of iron and titanium in ilmenite ores and slags"; Extraction Metallurgy Division Bulletin TB 121; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1970.

2. Hunt, G.A., Guest, R.J., Ingles, J.C., Hitchen, A. et Barkley, D.J. "A manual of analytical metnods used by the Canadian mining industry" (Part 2); Extraction Metallurgy Division Report EMI 74-14; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 62-67; 1974.

3. Kolthoff, I.M. et Belcher, R. "Volumetric analysis"; New York, Interscience; III:12-15; 1957.

4. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 112-114; 1953.

5. Référence 4 ci-dessus; p. 387-389.

6. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 81-85; 1938.

DOSAGE DU FER FERREUX DANS LES ROCHES ET MINÉRAUX SILICATÉS SOLUBLES DANS LES ACIDES PAR TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE PAR LE SULFATE CÉRIQUE APRÈS DÉCOMPOSITION ACIDE DANS UNE ATMOSPHÈRE EXEMPTE D'AIR

PRINCIPE

La présente méthode (1) est basée sur celle de Schafer (2,3), elle suppose la décomposition de la prise par les acides fluorhydrique et sulfurique dans une atmosphère exempte d'air. La teneur en fer ferreux est déterminée par titrage potentiométrique au sulfate cérique dans un milieu d'acide sulfurique 0,5 M et dans une atmosphère d'azote suivant la réaction:

$$2FeSO_4 + 2Ce(SO_4)_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Ce_2(SO_4)_3.$$

GÉNÉRALITÉS

La prise est décomposée par les acides fluorhydrique et sulfurique, sous atmosphère d'azote en employant un appareillage en matière plastique. L'excès d'acide fluorhydrique est complexé par l'acide borique et l'ion Fe (II) dans la solution obtenue est titré à l'aide d'une solution de sulfate cérique.

INTERFÉRENCES

La présence d'éléments de niveau d'oxydation inférieur (vanadium (III), vanadium (IV), molybdène (V) et probablement chrome (III), titane (III), cuivre (I), tungstène (III) et tungstène (V) par exemple) entraîne des résultats élevés dans le dosage du fer ferreux, soit parce qu'ils réduisent le fer (III) libéré au cours de la décomposition de la prise, soit parce qu'ils sont également oxydés par le sulfate cérique (2,6). La présence de vanadium (V) entraîne de faibles résultats parce qu'il oxyde le fer ferreux libéré au cours de la décomposition de la prise (5). Le manganèse (IV) peut interférer de la même façon (2,3). Les matières carbonées (à l'exception du graphite) causent des résultats élevés dans le dosage du fer ferreux parce qu'ils sont partiellement oxydés par la solution de titrage.

La présence de quantités appréciables de pyrite, qui résiste normalement à la décomposition par les acides fluorhydrique et sulfurique, entraîne des résultats élevés en présence de fer ferrique, parce qu'elle est partiellement soluble en présence de ce dernier élément et le soufre du sulfure est oxydé à l'état d'annydride sulfurique aux dépens du fer ferrique de la prise, conformément à la réaction:

$$S + 3Fe_2O_3 \rightarrow SO_3\uparrow + 6\ FeO.$$

Cette réaction fournit une quantité de fer ferreux correspondant à 10,5 fois la quantité de soufre de sulfure décomposé en plus de celle qui résulte de la décomposition partielle de la pyrite elle-même. Les sulfures solubles (pyrrnotite par exemple), qui se décomposent et qui dégagent du sulfure d'hydrogène au cours de la décomposition, entraînent également des résultats élevés, car le sulfure d'hydrogène réduit une partie du fer ferrique libéré durant la décomposition suivant la réaction:

$$H_2S + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S\downarrow.$$

Les résultats élevés dus aux sulfures tendent à augmenter lorsque la prise contient de grandes quantités de composés de sulfures et de fer (III) ou des deux à la fois. Les teneurs habituelles en sulfures solubles des roches silicatées ne faussent pas, en général, considérablement le résultat du dosage du fer ferreux parce que la plus grande partie du sulfure d'hydrogène formé est éliminée de la solution par l'azote durant la décomposition de la prise (4,5).

Les roches silicatées ne contiennent pas généralement de pyrite (4), de vanadium, de cuivre, de molybdène et de tungstène en quantités suffisantes pour fausser considérablement le résultat du dosage du fer ferreux. La méthode ne s'applique ni aux minéraux sulfurés ni aux minéraux contenant du vanadium, du cuivre, du molybdène ou du tungstène. Le fer métallique introduit dans l'échantillon au cours du broyage entraîne

des résultats élevés dans le dosage du fer ferreux parce qu'il est tranformé en sulfate ferreux au cours de la décomposition de la prise.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux prises contenant 0,2 % ou plus de fer ferreux.

APPAREILLAGE

APPAREILLAGE DE DÉCOMPOSITION DE LA PRISE. Illustré à la figure 1.

APPAREIL DE TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE DU FER FERREUX. Illustré à la figure 2.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE SULFATE CÉRIQUE, 0,01 N (0,01 M) dans l'acide sulfurique 0,5 M. Dans un bécher sec de 1 litre, placer 12,6516 g de sulfate cérique ammoniacal dihydraté $[Ce(NH_4)_4(SO_4)_4 \cdot 2H_2O]$ ou 10,9632 g de nitrate cérique ammoniacal $[Ce(NH_4)_2(NO_3)_6]$, puis ajouter 55 mL d'acide sulfurique concentré. Mélanger pendant 2 minutes, puis ajouter de l'eau par portions de 25 mL, et agiter pendant 2 minutes après chaque addition, jusqu'à dissolution complète du sel. Refroidir la solution obtenue à la température ambiante et transvaser dans un flacon volumétrique de 2 litres. Diluer la solution à environ 1 980 mL avec de l'eau, mélanger, ramener à la température ambiante et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

SOLUTION ÉTALON D'OXYLATE DE SODIUM 0,01 N (0,005 M). Dissoudre 0,1676 g de réactif pur (sécné à 105°C pendant 1-2 heures) dans l'eau et diluer à 250 mL. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION ÉTALON DE SULFATE FERREUX AMMONIACAL 0,01 N (0,01 M). Dissoudre 0,3922 g de sulfate ferreux ammoniacal hexahydraté, pur, dans de l'eau exempte d'oxygène, ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 50 % exempt d'oxygène et diluer à 100 mL. Préparer une nouvelle solution selon les besoins.

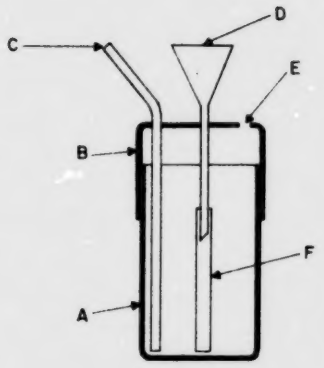

Fig. 1 - Appareillage de décomposition de la prise

A - Récipient de décomposition (corps d'une bouteille de 125 mL en plastique)
B - Capuchon (fond d'une bouteille de 125 mL en plastique)
C - Tube d'arrivée de l'azote (polypropylène ou polycarbonate) de diamètre intérieur d'environ 2 mm et de diamètre extérieur d'environ 5 mm, relié à un cylindre d'azote par un tube de caoutchouc et un dispositif de réglage du gaz
D - Entonnoir en plastique (capacité d'environ 10 mL)
E - Orifice de sortie de l'azote
F - Tube de polypropylène ou polycarbonate

SOLUTION DE SULFATE DE MANGANÈSE à 25 % *m/v*. Dissoudre 25 g de sulfate manganeux monohydraté, dans environ 75 mL d'eau chaude, refroidir et compléter à 100 mL.

SOLUTION D'ACIDE BORIQUE à 5 % *m/v*. Dissoudre 50 g de réactif dans environ 800 mL d'eau chaude, refroidir et compléter à 1 litre. Faire passer dans la solution un courant d'azote pendant 10-15 minutes, avant usage, pour chasser l'oxygène dissous.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*. Chasser l'oxygène avant usage tel que décrit précédemment.

EAU (exempte d'oxygène). Chasser l'oxygène avant usage, tel que décrit précédemment.

AZOTE (exempte d'oxygène)

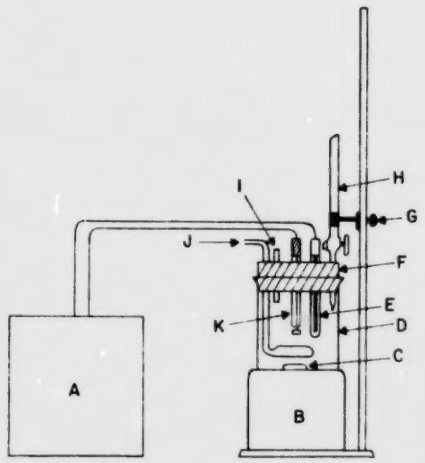

Fig. 2 - Appareillage de titrage potentiométrique du fer ferreux

A - pH-mètre
B - Agitateur magnétique
C - Barreau magnétique enrobé de Téflon
D - Récipient de titrage (bécher gradué de 400 mL)
E - Électrode de référence au calomel
F - Bouchon en caoutchouc
G - Pince
H - Burette (25 mL)
I - Tube de sortie de l'azote
J - Tube d'entrée d'azote à dispersion de gaz, relié par un tube en caoutchouc à un cylindre d'azote par l'intermédiaire d'un robinet à pointeau
K - Électrode de platine

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE SULFATE CÉRIQUE

Dans le récipient de titrage D (Fig. 2), placer une partie aliquote de 10-20 mL de solution d'oxalate de sodium 0,01 N, ajouter 20 mL de solution de sulfate manganeux à 25 % (Remarque 1) et 14 mL d'acide sulfurique à 50 %, diluer la solution à environ 250 mL avec de l'eau. Enlever la burette contenant la solution de sulfate cérique (Remarque 2) du bouchon en caoutchouc F muni d'électrodes, placer le bouchon sur le récipient de titrage et faire passer de l'azote à travers la solution pendant environ 5 minutes, pour chasser l'air dissous. Maintenir l'arrivée d'azote, remplacer l'agitateur magnétique B par un élément chauffant et amener la solution à environ 60°C (Remarque 3). Replacer la burette et l'agitateur magnétique et titrer potentiométriquement la solution avec la solution de sulfate cérique 0,01 N. Déterminer la normalité de la solution de sulfate cérique et calculer l'équivalent de fer (mg/mL) (1 mL de solution cérique 0,01 N équivalant à 0,5585 mg de fer).

On peut également étalonner comme suit la solution de sulfate cérique par rapport au sulfate ferreux ammoniacal pur: dans le récipient de titrage, verser 14 mL d'acide sulfurique à 50 % et environ 220 mL d'eau. Couvrir le récipient avec le bouchon en caoutchouc muni d'électrodes et faire passer de l'azote dans la solution pendant 5 minutes environ. Puis, tout en maintenant le courant d'azote, soulever le bouchon d'environ 6 mm au-dessus du récipient et verser dans ce dernier une partie aliquote de 10-20 mL de solution 0,01 N de sulfate ferreux ammoniacal. Boucher de nouveau le récipient et titrer la solution obtenue (Remarques 3 et 4), tel que décrit précédemment et calculer son équivalent de fer.

MODE OPÉRATOIRE

Dans le récipient en plastique A (Fig. 1) servant à la décomposition, placer 0,05-1 g d'échantillon (Remarque 5) selon la teneur présumée en fer ferreux, humecter avec quelques gouttes d'eau (Remarque 6). Assembler l'appareillage, l'immerger à un tiers environ de sa hauteur dans un bain-marie maintenu à 80°C environ et faire passer de l'azote dans l'appareil pendant 1 minute avec un débit d'environ 0,5 L/min pour chasser l'air.

Maintenir l'arrivée d'azote, puis ajouter successivement 14 mL d'acide sulfurique à 50 % exempt d'oxygène et 5 mL d'acide fluorhydrique concentré par l'entonnoir, agiter l'appareil, en gardant les deux tubes d'arrivée d'azote et d'acide largement au-dessous de la surface de la solution, pour disperser la prise. Répéter cette agitation quelques fois au cours de la décomposition. À la fin de la décomposition ajouter par l'entonnoir 40 mL de solution d'acide borique à 5 % exempte d'oxygène et maintenir l'arrivée

d'azote pendant 2 minutes environ pour mélanger la solution. Arrêter le courant d'azote, enlever l'appareil du bain-marie en utilisant de l'eau exempte d'oxygène pour laver l'appareil, transvaser la solution de prise immédiatement dans le récipient de titrage contenant 150 mL d'eau préalablement saturée d'azote par un barbotage de 5 minutes environ. Diluer la solution obtenue à 250 mL avec de l'eau exempte d'oxygène, couvrir le récipient de titrage avec le bouchon en caoutchouc muni de deux électrodes, maintenir l'arrivée d'azote et titrer le fer ferreux tel que décrit précédemment (Remarques 8 et 9).

REMARQUES

1. La sulfate manganeux catalyse l'oxydation de l'oxalate de sodium par le sulfate cérique (7).
2. On enlève la burette à ce stade pour éviter la dilatation de la solution de sulfate cérique durant le chauffage.
3. Le chauffage de la solution à 60°C environ, avant le titrage, accélère l'oxydation de l'oxalate de sodium par le sulfate cérique (7). Le chauffage n'est pas nécessaire dans le titrage du fer ferreux avec la solution de sulfate cérique.
4. On peut remplacer le titrage potentiométrique par un titrage du fer ferreux avec la solution de sulfate cérique (6) en utilisant la ferroine (sulfate ferreux - 1,10-phénanthroline) comme indicateur interne. Il est également possible d'employer une solution de bichromate de potassium (0,02 N exemple), soit pour le titrage potentiométrique, soit en présence de diphénylaminesulfonate de sodium comme indicateur interne (2,3,5,8) tel qu'indiqué dans la méthode du dosage volumétrique du fer total par le chlorure stanneux et le bichromate de potassium (p.465). Si l'on utilise un des indicateurs internes précités, le titrage doit être effectué immédiatement pour éviter l'oxydation du fer ferreux par l'air, et le résultat obtenu doit être corrigé par un essai à blanc. Avec une solution de bichromate de potassium et l'indicateur au diphénylaminesulfonate de sodium, on devrait employer une solution de sulfate ferreux ammoniacal de même normalité pour le dosage de blanc d'indicateur, comme il a été décrit dans la Remarque 6 (p.469) de la méthode de dosage volumétrique du fer total par le chlorure stanneux et le bichromate de potassium. Il faut aussi ajouter 5 mL d'acide phosphorique concentré à la solution avant le titrage du fer (II). Cette addition d'acide phosphorique n'est pas nécessaire dans le titrage potentiométrique du fer (II) avec une solution de bichromate de potassium (2,3,8).

   Une solution de permanganate de potassium n'est pas recommandée pour titrer le fer ferreux, car les résultats élevés obtenus en raison de l'oxydation des matières carbonées sont encore plus grands avec le permanganate de potassium qu'avec le sulfate cérique ou le bichromate de potassium.
5. Il est préférable de broyer l'échantillon, sans le pulvériser, dans un mortier en agate (éviter l'acier ou le fer) pour le dosage du fer ferreux. Une fine pulvérisation à l'air peut entraîner une oxydation considérable du fer ferreux dans l'échantillon, en raison de l'échauffement local provoqué par la pulvérisation. Si une décomposition préliminaire ne produit pas de résidu, ou donne peu de résidu, après une ébullition de la prise pendant 20 minutes environ dans de l'acide fluorhydrique concentré, l'échantillon devrait être utilisé directement pour le dosage du fer ferreux. Si, au contraire, ce résidu est important, pulvériser une quantité connue convenable d'échantillon en présence d'alcool éthylique absolu dans un mortier en agate, juste assez longtemps pour former une poudre qui ne donnera qu'un petit résidu insoluble en milieu acide ou ne produira aucun résidu. Laisser l'alcool s'évaporer et, après la disparition des dernières traces, transvaser la poudre du mortier et celle qui adhère au pilon dans le récipient de décomposition, au moyen d'un mince jet d'eau et continuer l'analyse tel que décrit. Puisque l'échantillon absorbe une importante quantité d'eau

au cours de la pulvérisation décrite précédemment, il n'est pas recommandé d'utiliser une plus grande fraction connue d'échantillon préalablement broyé comme décrit. Il serait alors nécessaire de déterminer séparément l'eau faiblement liée (humidité - H_2O^-) et l'eau fortement liée (eau combinée - H_2O^+) pour apporter au résultat du dosage de l'oxyde ferreux une correction tenant compte de l'eau absorbée durant la pulvérisation (4).

6. Il n'est pas nécessaire d'effectuer un essai à blanc, car la correction correspondante est en général trop petite (environ 0,01 mL de sulfate cérique 0,01 N) pour que son omission fausse considérablement le résultat du dosage du fer ferreux.
7. La décomposition est généralement complétée après que l'on a chauffé l'échantillon pendant 45-90 minutes.
8. Tout résidu insoluble présent dans la solution après le titrage, devrait être examiné à la loupe. Il est généralement constitué de grains blancs, ou blancs grisâtres, de quartz qui résistent à la décomposition et qu'on peut négliger. La présence de grains jaunes de pyrite dans le résidu laisse supposer que la teneur en fer ferreux obtenue est douteuse en raison de la présence possible de sulfures décomposables en milieu acide, (la pyrrhotite par exemple). S'il subsiste plus de quelques grains de matières non décomposée, de couleur allant du rouge au noir, on devrait effectuer comme suit une deuxième décomposition et un autre titrage (8):

   Décanter soigneusement la solution surnageante dans le bécher de titrage et retenir le maximum de résidu possible dans le bécher. Laver une fois à l'eau le résidu et le bécher, et décanter de nouveau. À l'aide d'un mince jet d'eau, transférer le résidu dans un petit mortier en agate, décanter et pulvériser le résidu jusqu'à la disparition des derniers grains graveleux. Transférer le mélange dans le récipient de décomposition et répéter la décomposition et le titrage; additioner le nouveau volume de solution de titrage au volume obtenu au cours du titrage initial.

   Toute matière foncée, non décomposée, qui subsiste après le traitement précédent est probablement constituée de chromite qui ne se décomposera pas après un autre traitement par les acides. En raison de la composition variable de la chromite, il n'est pas possible d'apporter au résultat du dosage du fer ferreux une correction basée sur la teneur en chrome de la prise (8).
9. Si l'on utilise une solution de bichromate de potassium (0,02 N par exemple) et le diphénylaminesulfonate de sodium comme indicateur (Remarque 4) pour le titrage du fer ferreux, et si la teneur en fer total n'a pas été déterminée au préalable par la méthode volumétrique au chlorure stanneux et au bichromate de potassium (mode opératoire B, p.468), la teneur en fer total et par la suite en fer ferrique de la prise peut être déterminée comme suit à ce stade (8):

   Ajouter 25 mL d'acide chlorhydrique concentré à la solution obtenue après le titrage ferreux, ou aux solutions combinés si le résidu a été traité de nouveau tel que décrit dans la Remarque 8, et évaporer à 40 mL environ. Si la solution ainsi obtenue n'est pas franchement jaune ou vert jaunâtre (en raison de la présence de chrome (III) provenant du premier titrage) ajouter goutte à goutte suffisamment de solution diluée de permanganate de potassium (2 % environ) jusqu'à ce que la solution vire au jaune. Chauffer la solution à une température légèrement inférieure au point d'ébullition, puis, sans ajouter d'acide phosphorique et d'acide sulfurique à 50 %, procéder à la réduction par le chlorure stanneux et au dosage subséquent du fer conformément au mode opératoire du dosage volumétrique du fer total au chlorure stanneux et bichromate de potassium (p.467).

Dans ces conditions:

$$\% \text{ fer total} = \frac{(V_S - V_I) \times Fe_{EQ}}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de la solution de bichromate de potassium nécessaire au titrage

V_I = volume (mL) de la solution de bichromate de potassium nécessaire au titrage du blanc d'indicateur

Fe_{EQ} = l'équivalent en fer (mg/mL) de la solution de bichromate de potassium

% fer ferrique = % fer total - % fer ferreux

% fer total exprimé en Fe_2O_3 =

1,430 x % fer total

% fer ferrique exprimé en Fe_2O_3 =

1,430 x % fer ferrique

Si l'on utilise la solution de bichromate de potassium (0,02 N par exemple) pour le titrage potentiométrique du fer ferreux, on procédera comme suit (8):

Ajouter 25 mL d'acide chlorhydrique concentré à la solution, ou aux solutions combinées résultant du titrage du fer ferreux et évaporer à environ 40 mL. Chauffer la solution à une température inférieure au point d'ébullition et, sans ajouter de solution de chlorure mercurique, réduire le fer avec la solution de chlorure stanneux tel que décrit dans le mode opératoire de dosage volumétrique du fer total au chlorure stanneux et bichromate (p.467), et ajouter un excès de 1-3 gouttes. Diluer la solution à environ 250 mL avec de l'eau exempte d'oxygène, couvrir le récipient de titrage avec le bouchon en caoutchouc muni d'électrodes et ajouter goutte à goutte avec précaution, la solution de bichromate de potassium pour oxyder l'excès de chlorure stanneux. La fin de l'oxydation de l'étain (II) devrait être indiquée par une brusque augmentation de potentiel de 50 mV environ au niveau de potentiel de 300 mV environ. Noter le volume de solution de titrage nécessaire à l'obtention de ce premier virage, puis poursuivre le titrage potentiométrique du fer jusqu'au point de virage.

Si le titrage n'est pas satisfaisant, la solution peut être une nouvelle fois évaporée à 40 mL environ et la réduction et le titrage peuvent être répétés.

Dans ces conditions,

$$\% \text{ fer total} = \frac{(V_S - V_{Sn}) \times Fe_{EQ}}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où

V_S et Fe_{EQ} sont définis comme précédemment

V_{Sn} volume (mL) de solution de bichromate de potassium nécessaire au titrage de l'excès de chlorure stanneux

% fer ferrique est calculé tel qu'indiqué précédemment.

Comme la teneur en fer ferrique de l'échantillon est déterminée par différence, l'exactitude du résultat du dosage du fer (III) dépend directement de la précision du résultat du fer ferreux. Toute erreur, positive ou négative, inhérente au résultat du dosage du fer (II) en raison de la présence de matières carbonées, de sulfures d'éléments interférents contenus dans la prise entraînera une erreur négative ou positive dans la teneur en fer (III).

CALCULS

Normalité de la solution de sulfate cérique (N_{Ce})

$$= \frac{N \times V}{v}$$

où:

N = normalité de la solution d'oxalate de sodium ou de sulfate ferreux ammoniacal

V = volume (mL) de la solution d'oxalate de sodium ou de sulfate ferreux ammoniacal utilisé

v = volume (mL) de la solution de sulfate cérique nécessaire au titrage des "V" mL de solution d'oxalate de sodium (ou de sulfate ferreux ammoniacal)

Équivalent de fer (mg/mL) de la solution de sulfate cérique (Fe_{EQ})

$$= N_{Ce} \times 55,85$$

$$\% \text{ fer ferreux} = \frac{V \times Fe_{EQ}}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où:

V = volume (mL) de solution de sulfate cérique nécessaire au titrage de la prise

% FeO = 1,287 x % fer ferreux

AUTRES APPLICATIONS

Cette métnode peut être employé pour doser le fer ferreux dans les oxydes de fer, les minerais d'oxydes de fer et leurs produits de traitement solubles dans les acides. Elle peut également s'appliquer aux roches carbonatées, à l'argile et au schiste argileux, ne contenant que des traces de matières carbonées.

RÉFÉRENCES

1. Donaldson, E.M. "Study of Grove's method for determination of ferrous oxide in refractory silicates"; Anal Chem 41:501-505; 1969.
2. Schafer, H.N.S. "The determination of iron (II) oxide in silicate and refractory materials - Part I: A review"; Analyst 91:755-762; 1966.
3. Idem. "Part II: A semi-micro titrimetric method for determining iron (II) oxide in silicate materials"; ibid 91:763-770; 1966.
4. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 907-922; 1953.
5. Maxwell, J.A. "Rock and mineral analysis"; New York, Interscience; 203-210; 1968.
6. Kolthoff, I.M. et Belcher, R. "Volumetric analysis"; New York, Interscience; III;147, 150; 1957.
7. Référence 6 ci-dessus, p. 133.
8. Référence 5 ci-dessus, p. 416-423.

DOSAGE DU FER FERREUX DANS LES OXYDES DE FER ET LES MINERAIS D'OXYDES DE FER ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT, SOLUBLES DANS LES ACIDES, PAR TITRAGE AVEC DU BICHROMATE DE POTASSIUM APRÈS DÉCOMPOSITION ACIDE DANS UNE ATMOSPHÈRE EXEMPTE D'AIR

PRINCIPE

La présente méthode est fondée sur la décomposition de la prise d'essai par les acides chlorhydrique et fluorhydrique dans une atmosphère exempte d'air. Le fer ferreux est dosé par titrage avec du bichromate de potassium dans un milieu d'acide sulfurique 0,3 M-acide phosphorique 0,2 M environ, en présence de diphénylaminesulfonate de sodium comme indicateur interne, selon la réaction:

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

La prise est décomposée dans une atmosphère d'azote par un mélange d'acides chlorhydrique et fluorhydrique. L'excès d'acide fluorhydrique est complexé par l'acide borique, et le fer ferreux dans la solution obtenue est en dernier lieu titré avec une solution de bichromate de potassium.

INTERFÉRENCES

La présence d'éléments à des niveaux d'oxydation inférieurs (vanadium (III), arsenic (III), antimoine (III), titane (III), cuivre (I), platine, or, uranium, molybdène (III), molybdène (V) et probablement tungstène (III) et tungstène (V) par exemple) entraîne des résultats élevées dans le dosage du fer ferreux soit parce qu'ils réduisent le fer (III) libéré au cours de la décomposition de la prise soit parce qu'ils sont également oxydés par le bichromate de potassium (1,4). Les autres éléments et composés qui interfèrent dans le titrage potentiométrique du fer ferreux (par le sulfate cérique (p.488) vanadium (V), manganèse (IV), matières carbonées, pyrite, sulfures solubles et fer métallique par exemple), interfèrent également dans la présente méthode.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux prises contenant environ 0,5 % ou plus de fer ferreux, mais des prises à plus faibles teneurs peuvent également être analysées si l'on utilise une solution de bichromate de potassium plus diluée (0,02 N par exemple).

APPAREILLAGE

APPAREIL DE DÉCOMPOSITION DE LA PRISE. Illustré à la figure 1.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE BICHROMATE DE POTASSIUM 0,1 N ($16{,}67 \times 10^{-3}$ M). Préparer cette solution d'après la méthode de dosage volumétrique du fer total au chlorure stanneux et bichromate (p.466).

SOLUTION DE SULFATE FERREUX AMMONIACAL 0,1 N (0,1 M). Préparer cette solution d'après la méthode susmentionnée.

INDICATEUR AU DIPHÉNYLAMINESULFONATE DE SODIUM (oxydé) EN PASTILLES (0,001 g) OU EN SOLUTION OXYDÉE. Préparer cette solution d'après la méthode susmentionnée.

SOLUTION D'ACIDE BORIQUE à 5 % *m/V*. Dissoudre 50 g du réactif dans environ 800 mL d'eau chaude, refroidir et diluer à 1 litre. Faire barboter de l'azote dans la solution pendant 10-15 minutes avant usage, pour chasser l'oxygène dissous.

ACIDE CHLORHYDRIQUE (exempt d'oxygène). Chasser l'oxygène avant usage, tel que décrit précédemment.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*. Chasser l'oxygène avant usage, tel que décrit précédemment.

ACIDE PHOSPHORIQUE à 50 % *V/V*. Chasser l'oxygène avant usage, tel que décrit précédemment.

EAU (exempte d'oxygène). Chasser l'oxygène avant usage, tel que décrit précédemment.

AZOTE (exempt d'oxygène).

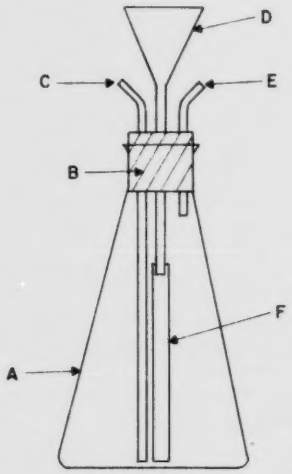

Fig. 1 - Appareil de décomposition de la prise

A - Récipient de décomposition (Erlenmeyer de 250 mL)
B - Bouchon de vinyle
C - Tube d'entrée d'azote (polypropylène ou polycarbonate) de diamètre intérieur de 2 mm environ et de diamètre extérieur de 5 mm environ) relié à un cylindre d'azote par un tube en caoutchouc et un dispositif de réglage du gaz
D - Entonnoir en plastique (capacité approximative: 10 mL)
E - Tube de sortie d'azote en polypropylène ou polycarbonate
F - Tube en polypropylène ou en polycarbonate

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE BICHROMATE DE POTASSIUM

Étalonner la solution par rapport au fer pur comme décrit dans le dosage volumétrique du fer total au chlorure stanneux et bichromate (p.467). Corriger le résultat obtenu en soustrayant celui de l'essai à blanc. Déterminer la normalité de la solution de bichromate de potassium et calculer l'équivalent de fer, (mg/mL) (1 mL de solution de bichromate de potassium 0,1 N équivaut à 5,585 mg de fer).

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire on effectue un essai à blanc parallèlement à l'analyse des prises.

Placer 0,25 g d'échantillon en poudre (Remarque 1) renfermant jusqu'à 250 mg de fer ferreux environ dans l'Erlenmeyer (A) de 250 mL servant à la décomposition (Fig. 1) (Remarque 2), rincer les parois du flacon à l'eau pour entraîner les particules de prise qui y adhèrent. Faire le montage et par l'entonnoir ajouter suffisamment d'eau pour que le tube d'entrée d'azote (C) et le tube d'entrée d'acide (F) plongent à environ 6 mm sous la surface de l'eau. Faire passer dans la solution un courant d'azote pendant 3-4 minutes avec un débit de 0,5 litre 3 min environ pour chasser l'air dissous dans l'eau et pour enlever l'air de l'appareillage.

Maintenir l'arrivée d'azote, ajouter par l'entonnoir 15 mL d'acide chlorhydrique concentré exempt d'oxygène. Agiter doucement l'appareillage, en maintenant les tubes d'arrivée d'acide et d'azote sous la surface de la solution, pour disperser la prise, et chauffer la solution doucement sur une plaque chauffante jusqu'à décomposition complète de la matière soluble dans les acides. Agiter quelques fois pendant la décomposition (Remarque 3). Ajouter 3-4 mL d'acide fluorhydrique concentré, continuer à chauffer la solution et, si nécessaire, répéter l'addition d'acides chlorhydrique et fluorhydrique par portions de 5 mL et de 2 mL respectivement jusqu'à la décomposition complète de la matière insoluble (Remarque 4).

Éloigner l'appareillage de la plaque chauffante et le placer dans un bain d'eau froide. Ajouter par l'entonnoir 40 mL de solution d'acide borique à 5 % exempte d'oxygène et maintenir le courant d'azote jusqu'à ce que la solution atteigne presque la température ambiante.

Arrêter le courant d'azote, enlever l'appareillage du bain d'eau, et en utilisant de l'eau exempte d'oxygène pour laver l'appareil, transvaser immédiatement la solution de prise dans un bécher de 600 mL contenant environ 150 mL d'eau exempte d'oxygène et des portions de 10 mL d'acides phosphorique et sulfurique à 50 % exempts

d'oxygène. Diluer la solution obtenue à environ 300 mL avec de l'eau exempte d'oxygène, ajouter une pastille (ou 5 gouttes de solution) d'indicateur de diphénylaminesulfonate de sodium et titrer immédiatement le fer ferreux avec la solution de bichromate de potassium 0,1 N (Remarque 5), tel que décrit dans la méthode de dosage volumétrique du fer total au chlorure stanneux (p.467) (Remarque 6). Corriger le résultat obtenu en soustrayant celui de l'essai à blanc.

REMARQUES

1. Il est préférable de broyer l'échantillon, sans le pulvériser, dans un mortier en agate (éviter l'acier ou le fer) pour le dosage du fer ferreux. Une fine pulvérisation à l'air peut entraîner une oxydation considérable du fer ferreux dans l'échantillon, en raison de l'échauffement local provoqué par la pulvérisation (2).
2. Il est recommandé, si possible, d'utiliser comme récipient de décomposition un Erlenmeyer de 250 mL en polycarbonate transparent, car l'acide fluorhydrique attaque le verre durant la décomposition. Si on utilise un récipient en plastique, la décomposition devrait être réalisée en chauffant à l'aide de l'eau bouillante d'un bain-marie pour ne pas dépasser la température limite du flacon (135°C environ).
3. Au cours de la décomposition, on ne devrait pas évaporer la solution au point où les tubes d'entrée de l'azote et de l'acide ne plongeraient plus dans la solution. Si nécessaire, on devrait ajouter de l'eau exempte d'oxygène pour maintenir le volume de la solution à un niveau convenable.
4. La présence d'un petit résidu siliceux non décomposé, blanc ou blanc grisâtre, ne fausse pas considérablement le résultat du dosage du fer ferreux. La présence de grains jaunes de pyrite non décomposée indique que la teneur en fer ferreux obtenue sera inexacte. S'il subsiste plus que quelques grains non décomposés, de couleur allant du rouge au noir, on devrait poursuivre le chauffage jusqu'à décomposition complète de ces grains.
5. Les prises contenant moins de 0,5 % environ de fer ferreux peuvent être analysées à ce stade en utilisant pour le titrage une solution de bichromate de potassium plus diluée (0,02 N par exemple). On devrait cependant utiliser une solution de sulfate ferreux ammoniacal de même normalité pour l'essai à blanc, comme décrit dans la Remarque 6 du dosage volumétrique du fer total par la méthode au chlorure stanneux et bichromate (p.469).
6. Si la teneur en fer total de l'échantillon n'a pas été préalablement déterminée par la méthode volumétrique au chlorure stanneux et bichromate (mode opératoire A a) (p.467), le fer total et, par la suite, le fer ferrique peuvent être dosés à ce stade, comme décrit dans la Remarque 9 (p.492) du dosage potentiométrique du fer ferreux par le sulfate cérique, après l'addition de 10 mL d'acide chlorhydrique concentré à la solution obtenue après le titrage du fer ferreux et l'évaporation à 40 mL environ. Les teneurs en fer total et en fer ferrique de la prise sont ensuite calculées tel qu'indiqué dans la Remarque 9 susmentionnée (p.492) à l'exception du fait que dans le dosage du fer total, la correction apportée au volume de solution de bichromate de potassium nécessaire au titrage découle du dosage d'un blanc de réactif au lieu d'un blanc indicateur.

CALCULS

$$\% \text{ fer ferreux} = \frac{(V_S - V_B) \times Fe_{EQ}}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de solution de bichromate de potassium nécessaire au titrage de la prise

V_B = volume (mL) de solution de bichromate de potassium nécessaire au titrage du blanc

Fe_{EQ} = est l'équivalent en fer (mg/mL) de la solution de bichromate de potassium

% FeO = 1,287 x % fer ferreux

RÉFÉRENCES

1. Schafer, H.N.S. The determination of iron (II) oxide in silicate and refractory materials - Part I: A review"; Analyst 91:755-762; 1966.

2. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 907-922; 1953.

3. Maxwell, J.A. "Rock and mineral analysis"; New York, Interscience; 203-210; 1968.

4. Kolthoff, I.M. et Belcher, R. "Volumetric analysis"; New York, Interscience; III;178-179, 189, 192, 194; 1957.

DOSAGE DU FER FERREUX DANS LES OXYDES DE FER ET MINERAIS D'OXYDE DE FER RÉFRACTAIRES PAR TITRAGE AVEC LE BICHROMATE DE POTASSIUM APRÈS DÉCOMPOSITION DANS UN TUBE SCELLÉ

PRINCIPE

La présente méthode repose sur la décomposition de la prise par l'acide chlorhydrique dans un tube scellé rempli d'argon (1-3). Le fer ferreux est dosé par titrage avec le bichromate de potassium, dans un milieu d'acide sulfurique à 0,3 M et d'acide phosphorique à 0,2 M, en présence de diphénylaminesulfonate de sodium, comme indicateur interne selon la réaction:

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

La prise est décomposée à 200°C environ par l'acide chlorhydrique dans un tube scellé rempli d'argon. Le fer ferreux de la solution obtenue est en dernier lieu titré avec une solution de bichromate de potassium.

INTERFÉRENCES

Tous les éléments qui interfèrent dans le dosage volumétrique du fer ferreux par le bichromate (p.495) soit parce qu'ils réduisent le fer (III) libéré pendant la décomposition de la prise, soit parce qu'ils sont oxydés par le bichromate de potassium (vanadium (III), arsenic (III), antimoine (III), titane (III), cuivre (I), platine, or, uranium, molybdène (III), molybdène (V) et probablement tungstène (III) et tungstène (V)) interfèrent de la même manière dans cette méthode. D'autres éléments ou composés qui interfèrent durant le titrage potentiométrique par le sulfate cérique (p.488) et la méthode volumétrique au bichromate (vanadium (V), manganèse (IV), substances carbonées, pyrite, sulfures solubles et fer métallique) interfèrent aussi de la même manière.

La présence de pyrite, même sous forme de traces, entraîne de grandes erreurs positives dans les résultats du dosage du fer parce que, dans les conditions de température et de pression qui prévalent pendant la décomposition de la prise dans le tube scellé, la pyrite est décomposée complètement ou presque complètement aux dépends du fer ferrique contenu dans la prise. Les sulfures solubles (la pyrrhotite par exemple) causent même des erreurs encore plus grandes que la pyrite, parce que le sulfure d'hydrogène libéré dans le tube scellé ne pouvant s'échapper réduit le fer ferrique, selon la réaction:

$$H_2S + 4Fe_2O_3 \rightarrow 8FeO + H_2SO_4.$$

Cette réaction produit une quantité de fer ferreux équivalent à environ 14 fois la teneur en soufre sous forme de sulfure (4). Le fer métallique cause également des erreurs positives supérieures à celles qui découlent de la transformation du fer en chlorure ferreux pendant la décomposition de la prise, conformément à l'équation:

$$H_2 + 2FeCl_3 \rightarrow 2FeCl_2 + 2HCl.$$

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux prises contenant 1 % de fer environ ou plus, mais elle peut aussi s'appliquer à des matières à plus faibles teneurs si on utilise pour le titrage une solution de bichromate de potassium plus diluée (0,02 N par exemple).

APPAREILLAGE

TUBE DE PROTECTION DU TUBE SCELLÉ SERVANT À LA DÉCOMPOSITION. Illustré à la Figure 1. La laine de verre contenue dans les couvercles B en fer galvanisé protège les extrémités du tube scellé durant les manipulations qui précèdent et suivent la décomposition de la prise.

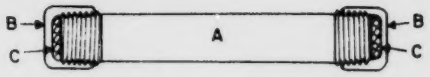

Fig. 1 - Tube de protection pour le tube scellé servant à la décomposition

A - Tube en fer galvanisé, d'environ 160 mm de long et fileté aux deux extrémités (diamètres inférieur et extérieur de 16 et 20 mm respectivement).
B - Couvercles en fer galvanisé
C - Laine de verre

TUBES DE VERRE POUR LA DÉCOMPOSITION DE LA PRISE. Ils devraient être fabriqués à partir d'un tube en pyrex, de diamètre intérieur de 7 mm environ, et de diamètre extérieur de 12 mm environ (Remarque 1) et d'une longueur de 200-230 mm; ils devrait être scellés à une extrémité. Avant usage, les tubes devraient être bien lavés avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 30 %, puis à l'eau et séchés par la suite dans un four à 120°C environ.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE BICHROMATE DE POTASSIUM 0,1 N ($16,67 \times 10^{-3}$ M). Préparer tel que décrit dans le dosage volumétrique du fer total (p.466) au bichromate et chlorure stanneux.

SOLUTION DE SULFATE FERRREUX AMMONIACAL, 0,1 N (0,1 M). Préparer tel que décrit dans la méthode mentionnée précédemment.

PASTILLES D'INDICATEUR AU DIPHÉNYLAMINESULFONATE DE SODIUM (oxydé) (0,001 g) ou SOLUTION OXYDÉE. Préparer selon la méthode mentionnée précédemment.

ACIDE CHLORHYDRIQUE (exempt d'oxygène). Acide chlorhydrique concentré fraîchement bouilli et refroidi.

ACIDE CHLORHYDRIQUE (exempt d'oxygène) à 30 % *m/v*. Préparer avec de l'acide chlorhydrique concentré et de l'eau exempts d'oxygène.

ACIDE SULFURIQUE (exempt d'oxygène) à 50 % *V/V*. Préparer avec de l'eau exempte d'oxygène.

ACIDE PHOSPHORIQUE (exempt d'oxygène) à 50 % *V/V*. Préparer avec de l'eau exempte d'oxygène.

EAU (exempte d'oxygène). Eau fraîchement bouillie et refroidie.

ARGON (exempt d'oxygène).

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE BICHROMATE DE POTASSIUM

Étalonner la solution par rapport au fer pur tel que décrit dans le dosage volumétrique du fer total au bichromate et chlorure stanneux (p.467). Corriger le résultat obtenu en soustrayant celui de l'essai à blanc. Déterminer la normalité de la solution de bichromate de potassium et calculer son équivalent en fer (mg/mL) (1 mL de solution 0,1 N de bichromate de potassium = 5,585 mg de fer).

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode, on effectue un essai à blanc parallèlement aux essais avec les prises.

À l'aide d'un petit entonnoir sec, introduire de 0,25-0,5 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 2) contenant jusqu'à environ 250 mg de fer ferreux dans un tube de décomposition sec fixé dans une position verticale. En brossant soigneusement, faire passer dans la tige de l'entonnoir la poudre adhérant aux parois; puis taper la tige de l'entonnoir et le tube de verre pour déloger la poudre adhérant aux parois; laver ensuite l'entonnoir avec 0,5 mL d'eau. En utilisant un petit brûleur, chauffer soigneusement pendant quelques instants le mélange se trouvant au fond du tube jusqu'au point d'ébullition pour chasser l'air contenu dans la poudre, puis enlever l'entonnoir et à l'aide d'un tube étroit en verre inséré à 40-50 mm au-dessus de la prise humide, faire passer lentement un courant d'argon dans le tube, pendant 20-30 secondes, afin d'expulser l'air. Retirer le tube mince et ajouter par l'entonnoir 3 mL d'acide chlorhydrique concentré exempt d'oxygène, puis retirer l'entonnoir, chasser de nouveau l'air du tube par un courant d'argon. Remonter le tube mince jusqu'à ce qu'il ne soit plus qu'à 25-40 mm au-dessous de la partie

supérieure du tube en verre. Maintenir un courant faible d'argon dans le tube (Remarque 3) et avec une flamme d'air-propane, sceller soigneusement le tube à environ 100-125 mm du fond (Remarque 4). Laisser refroidir le tube, le détacher et faire basculer horizontalement plusieurs fois pour répartir la prise sur la majeure partie de sa longueur.

Placer le tube de décomposition dans un tube de protection en acier galvanisé (Figure 1) (Remarque 5) hermétiquement fermé à une extrémité, puis boucher sans serrer l'autre extrémité (Remarque 6). Placer le tube horizontalement dans un four à moufle maintenu à une température de 200°C environ (Remarque 7) et chauffer pendant 2 heures environ, ou mieux jusqu'au lendemain. Enlever le tube du four, laisser refroidir à la température ambiante, puis enlever le tube scellé. Si la décomposition de la prise est complète, ou s'il ne subsiste qu'une faible quantité de résidu non décomposé, blanc ou blanc grisâtre (Remarque 8), pratiquer avec une lime une rainure autour du tube à 15 cm environ d'une extrémité. Laver bien l'extérieur du tube et la rainure avec de l'acide chlorhydrique à 30 % puis à l'eau afin d'enlever toute trace de fer métallique provenant du tube protecteur et de la lime.

À l'aide d'un petit brûleur, chauffer ensuite la rainure, détacher soigneusement la petite extrémité entaillée du tube et la placer dans un bécher de 800 mL purifié à l'argon et contenant environ 150 mL d'eau exempte d'oxygène et des volumes de 10 mL d'acides phosphorique et sulfurique à 50 % exempts d'oxygène. Transférer la solution contenue dans l'autre partie du tube dans le bécher, et laver bien l'intérieur du tube avec de l'acide chlornydrique à 30 % exempt d'oxygène, puis avec de l'eau également exempte d'oxygène.

Diluer la solution obtenue à environ 300 mL avec de l'eau exempte d'oxygène, ajouter une pastille d'indicateur de diphénylaminesulfonate de sodium (ou 5 gouttes de solution indicatrice) et commencer immédiatement le titrage du fer ferreux avec la solution de bichromate de potassium (Remarque 9) tel que décrit dans le dosage volumétrique du fer total au bichromate et chlorure stanneux (p.467) (Remarque 10). Corriger le résultat obtenue avec la prise en retranchant celui de l'essai avec un blanc de réactif.

REMARQUES

1. On ne devrait pas employer de tubes en verre d'une épaisseur de paroi inférieure à 2-2,5 mm, en raison des pressions élevées produites par l'acide chlorhydrique concentré dans le tube scellé à des températures supérieures à 100°C. Le tube pourrait se briser pendant la décomposition de la prise, en particulier si le verre est soumis à des contraintes notables pendant le scellement (1).
2. Il est préférable de broyer l'échantillon, sans le pulvériser, dans un mortier en agate (éviter le fer ou l'acier) pour le dosage du fer ferreux. Une fine pulvérisation à l'air peut entraîner une oxydation considérable du fer ferreux dans l'échantillon, en raison de l'échauffement local provoqué par la pulvérisation (4).
3. Au cours du scellement, le courant d'argon dans la partie supérieure du tube devra être aussi lent que possible. Avec un trop grand débit, la pression du gaz produira des boursouflures dans le verre ramolli par la chaleur à proximité du point de scellement et le fera éclater.
4. Le scellement pourra être réalisé par étranglement et étirement de la partie supérieure du tube, puis par rabattement du verre ramolli par la chaleur sur le bout scellé jusqu'à l'obtention de l'épaisseur voulue (c'est-à-dire 2-2,5 mm) et d'une forme hémisphérique. Il faudra veiller à ce qu'il ne subsiste même pas un minuscule orifice capillaire, car il se produira une fuite pendant la décomposition de la prise. Après refroidissement du tube, on peut vérifier l'étanchéité du scellement en lavant le tube avec de l'eau, en l'essuyant à sec et en le plaçant verticalement, l'extrémité scellée posée sur le papier de tournesol bleu. Le rougissement du papier de tournesol indiquera une fuite (3).
5. Le tube protecteur permet d'éviter des éclaboussures du verre dans le four à moufle en

cas de rupture résultant d'une pression interne excessive dans le tube scellé au cours du chauffage subséquent. Sans tube protecteur, les autres tubes scellés risqueraient de se briser si on analyse simultanément au moins deux prises. On peut aussi entourer le tube scellé de carbonate de calcium solide à l'intérieur du tube protecteur. En cas de bris, le carbonate de calcium neutralisera l'acide chlorhydrique et empêchera la corrosion à l'intérieur du tube protecteur (3).

6. L'extrémité ouverte du tube protecteur ne devrait pas être fermée trop solidement, car la pression augmentera considérablement dans le tube; elle peut causer la rupture du tube scellé si l'air contenu dans le tube ne peut s'en échapper pendant le chauffage.
7. Le tube scellé ne devrait pas être chauffé à des températures supérieures à 250°C environ, car une rupture peut se produire en raison de la forte pression exercée par l'acide chlorhydrique à l'intérieur du tube.
8. Tout résidu non décomposé qui subsiste dans le tube scellé après le chauffage devrait être soigneusement examiné à la loupe. La présence d'une petite quantité de résidu non décomposé, blanc ou blanc grisâtre (c'est-à-dire de silice ou des oxydes de titrage ou de zirconium) ne faussera pas considérablement le résultat du dosage du fer ferreux. La présence de grains jaunes de pyrite non décomposée dans le résidu indique que le résultat obtenu pour le dosage du fer ferreux sera inexact. S'il subsiste dans le résidu plus que quelques grains de matière non décomposée, d'une couleur allant du rouge au noir, le tube scellé devrait être replacé dans le tube de protection, et le chauffage poursuivi jusqu'à la décomposition complète de cette matière.
9. Les prises contenant moins de 1 % environ de fer ferreux peuvent être analysées à ce stade en employant pour le titrage une solution de bichromate de potassium plus diluée (0,02 N par exemple). Toutefois, on devrait utiliser une solution de sulfate ferreux ammoniacal de même normalité pour le dosage du blanc de réactif, comme il est décrit dans la Remarque 6 (p.470) du dosage volumétrique du fer total au bichromate et chlorure stanneux.
10. Si la décomposition de la prise est complète et si la teneur en fer total n'a pas été déterminée au préalable par la méthode volumétrique au bichromate et chlorure stanneux [mode opératoire A a), p.466 et Remarque 8 b), p.471] la teneur en fer total, et par la suite en fer ferrique, de la prise peut être déterminée à ce stade tel que décrit dans la Remarque 9 (p.482) de la méthode de titrage potentiométrique du fer ferreux et évaporation à environ 40 mL. Les teneurs en fer total et en fer ferrique de la prise seront ensuite calculées tel que décrit dans la Remarque précitée (p.492), à l'exception du fait que pour le dosage du fer total, on apportera une correction au volume de la solution de bichromate de potassium nécessaire au titrage en utilisant un blanc de réactif au lieu d'un blanc d'indicateur.

CALCULS

$$\% \text{ du fer ferreux} = \frac{(V_S - V_B) \times Fe_{EQ}}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de solution de bichromate de potassium nécessaire au dosage de la prise

V_B = volume (mL) de solution de bichromate de potassium nécessaire au dosage du blanc

Fe_{EQ} = équivalent en fer (mg/mL) de la solution de bichromate de potassium

% FeO = 1,287 x % fer ferreux

RÉFÉRENCES

1. Wickers, E., Schlecht, W.G. et Gordon, C.L. "Attack of refractory platiniferous materials by acid mixtures at elevated temperatures"; J Res Natl Bur Stand 33:363-381; 1944.

2. Idem. "Preparing refractory oxides, silicates, and ceramic materials for analysis by heating with acids in sealed tubes at elevated temperatures"; ibid. 33:451-456; 1944.

3. Gordon, C.L. Schlecht, W.G. et Wichers, E. "Use of sealed tubes for the preparation of acid solutions of samples for analysis, or for small-scale refining: pressures of acid heated above 100°C; ibid. 33:457-470; 1944.

4. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 907-922; 1953.

DOSAGE DU FER MÉTALLIQUE DANS LES MINERAIS DE FER RÉDUITS ET LES SCORIES PAR TITRAGE AVEC DU BICHROMATE DE POTASSIUM, APRÈS EXTRACTION DANS UNE SOLUTION DE BROME-ALCOOL MÉTHYLIQUE

PRINCIPE

La présente méthode est basée sur la transformation sélective du fer métallique en bromure par distillation à reflux de la prise avec une solution de brome dans l'alcool méthylique. Le fer est en dernier lieu réduit à l'état bivalent par le chlorure stanneux dans un milieu d'acide chlorhydrique, et l'excès de réducteur est éliminé par oxydation au chlorure mercurique. On dose le fer métallique par titrage du fer (II) obtenu avec le bichromate de potassium dans un milieu d'acide sulfurique 0,3 M et d'acide phosphorique 0,2 M, en présence de diphénylaminesulfonate de sodium comme indicateur interne. Les équations chimiques suivantes décrivent les réactions:

$$2Fe + 3Br_2 \rightarrow 2FeBr_3$$
$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$
$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$$
$$6FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 6FeCl_3 + 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

On procède à la distillation à reflux de la prise avec le brome dans l'alcool méthylique. Les oxydes de fer (II) et (III) ainsi que d'autres substances insolubles sont séparés par filtration. Après élimination du brome et de l'alcool méthylique du filtrat, par évaporation, les substances carbonées sont détruites par évaporation à sec avec l'acide perchlorique, et les sels sont dissous dans l'acide chlorhydrique. Le fer dans la solution obtenue est en dernier lieu réduit par le chlorure stanneux et titré avec une solution de bichromate de potasssium.

INTERFÉRENCES

Le carbure de fer (Fe_3C) est soluble dans la solution de brome-alcool méthylique employée pour la dissolution du fer métallique, et sa présence entraîne des résultats élevées dans le dosage du fer métallique parce que le fer du carbure est par la suite oxydé par le bichromate de potassium (2,3). D'autres composés de fer (silicides, sulfures, et phosphorides par exemple) peuvent interférer de la même façon.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode convient aux prises contenant 1 % ou plus de fer métallique.

APPAREILLAGE

APPAREIL D'EXTRACTION DU FER MÉTALLIQUE. Illustré à la figure 1.

APPAREIL DE FILTRATION. Illustré à la figure 2.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE BICHROMATE DE POTASSIUM 0,1 N ($16,67 \times 10^{-3}$ M). Préparer tel que décrit dans le dosage volumétrique du fer ferreux au bichromate et chlorure stanneux (p.466).

SOLUTION DE SULFATE FERREUX AMMONIACAL 0,1 N (0,1 M). Préparer tel que décrit dans la méthode précitée.

PASTILLES D'INDICATEUR (0,001 g) DE DIPHÉNYLAMINESULFONATE DE SODIUM (oxydé) ou SOLUTION OXYDÉE. Préparer la solution tel que décrit dans la méthode précitée.

SOLUTION DE CHLORURE STANNEUX à 5 % *m/v*. Préparer tel que décrit dans la méthode précité.

SOLUTION DE CHLORURE MERCURIQUE, saturée.

SOLUTION DE BROME-ALCOOL MÉTHYLIQUE à 5 % *V/V*. Mélanger 10 mL de brome avec 20 mL d'alcool méthylique anhydre. Préparer fraîche, selon les besoins.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 10 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE (exempt d'oxygène) à 50 % *V/V*. Préparer avec de l'eau exempte d'oxygène.

ACIDE PHOSPHORIQUE (exempt d'oxygène) à 50 % *v/v*. Préparer avec de l'eau exempte d'oxygène.

EAU (exempte d'oxygène). Eau fraîchement bouillie et refroidie.

ALCOOL MÉTHYLIQUE ANHYDRE.

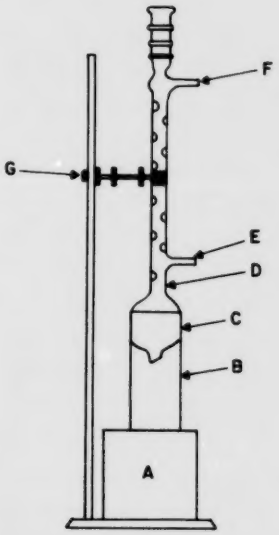

Fig. 1 - Appareil d'extraction du fer métallique

A - Source de chaleur électrique
B - Bécher (200 mL, type de forme haute)
C - Joint rodé
D - Réfrigérant (de 30 cm, de type West, à pointes)
E - Entrée d'eau
F - Sortie d'eau
G - Pince de fixation

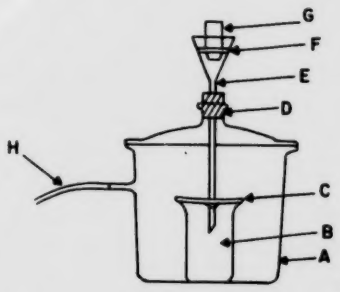

Fig. 2 - Appareil de filtration

A - Récipient de filtration (type Witt)
B - Bécher collecteur
C - Couvercle en Téflon, percé au centre pour l'introduction de la tige de l'entonnoir
D - Bouchon en caoutchouc
E - Entonnoir
F - Porte creuset
G - Creuset (25 mL, type Gooch)
H - Tuyau relié au dispositif d'aspiration

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE BICHROMATE DE POTASSIUM

Étalonner la solution par rapport à du fer pur tel que décrit dans le dosage volumétrique du fer total au bichromate et chlorure stanneux (p.467). Corriger le résultat obtenu en retranchant celui d'un essai à blanc. Déterminer la normalité de la solution de bichromate de potassium et calculer l'équivalent en fer (mg/mL) (1 mL de solution de bichromate de potassium à 0,1 N ≡ 5,585 mg de fer).

MODE OPÉRATOIRE

Dans ce mode opératoire, on effectue un essai à blanc parallèlement à l'analyse des prises.

Placer 0,2-0,5 g d'échantillon, broyé à moins de 100 mailles (Remarque 1) et contenant jusqu'à 200 mg environ de fer métallique, dans un bécher sec de 200 mL, de forme haute, et ajouter quelques billes de verre pour éviter les soubresauts. Faire circuler un courant d'eau froide dans le réfrigérant D (Fig. 1), porter l'élément chauffant à 60-65°C, puis ajouter à la prise 50 mL de solution de brome dans l'alcool méthylique. Adapter immédiatement le bécher au réfrigérant et le placer sur l'élément chauffant (Remarque 2). Procéder à la distillation à reflux du mélange doucement pendant 20 minutes (Remarque 3), puis séparer le bécher du réfrigérant couvrir avec un verre de montre, et refroidir rapidement la solution presque à la température ambiante dans un bain de glace.

Monter l'appareil de filtration illustré à la Figure 2 et introduire deux papiers filtres en fibre de verre dans un creuset de Gooch sec de 25 mL. Mettre en marche le dispositif d'aspira-

tion et mouiller les papiers filtres avec de l'alcool méthylique anhydre. Placer un peu de pâte de filtre en fibre de verre dans le creuset (Remarque 4), filtrer la solution de prise aussi rapidement que possible dans le bécher collecteur de 400 mL et laver bien le bécher avec de l'alcool méthylique annydre (Remarques 5 et 6). Laver le creuset et le résidu de 8-10 fois avec de l'alcool méthylique anhydre, puis retirer le bécher contenant le filtrat du récipient de filtration.

Ajouter 25 mL d'acide chlorhydrique concentré et quelques billes de verre au filtrat, couvrir le bécher avec un verre de montre strié, le placer dans un bain-marie et évaporer soigneusement la solution à 15-20 mL afin d'en chasser le brome et l'alcool méthylique. Retirer le bécher du bain-marie, ajouter 25 mL d'acide perchlorique concentré, puis évaporer la solution à sec (Remarque 7). Refroidir, ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Enlever le verre de montre, rincer les parois du bécher avec un peu d'acide chlorhydrique à 10 %, et diluer la solution à environ 30 mL, avec la même solution. Porter la solution obtenue à une température légèrement inférieure au point d'ébullition, procéder à la réduction par le chlorure stanneux, et au titrage subséquent du fer avec la solution de bichromate de potassium 0,1 N, tel que décrit dans le dosage volumétrique du fer total au bichromate et chlorure stanneux (p.467). Corriger le résultat obtenu pour la prise en retranchant celui de l'essai avec le blanc de réactif.

REMARQUES

1. Si la dimension des grains est plus élevée, une extraction complète du fer métallique ne peut être obtenue en employant le mode opératoire décrit. Si la prise a été soumise à l'oxydation (par exemple, altération par les conditions atmosphériques), il est recommandé de la broyer à une dimension inférieure à 200 mailles.
2. Il faut que la distillation à reflux et la filtration subséquente de la solution de prise soient effectuées dans une hotte bien ventilée.
3. La distillation à reflux de la prise devrait durer 15 minutes au moins et 30 minutes environ au maximum. Le fer métallique ne sera peut-être pas complètement extrait si la distillation à reflux dure moins de 15 minutes. On peut obtenir des résultats élevés pour le dosage du fer probablement en raison d'une dissolution partielle des oxydes de fer, en particulier avec des prises à faible teneur en fer métallique, si la prise est soumise à la distillation à reflux pendant plus de 30 minutes environ (3).
4. Si l'on ne dispose pas de pâte de filtre en fibre de verre, on peut en préparer en ajoutant environ 200 mL d'alcool méthylique anhydre à 8 ou 10 papiers filtres en fibre de verre placés dans un flacon sec de 250 mL muni d'un bouchon en verre rodé et en agitant vigoureusement.
5. Si nécessaire, on peut à ce stade, déterminer comme suit la teneur en fer ferreux:

   Transvaser complètement le résidu dans le creuset, et après lavage du creuset et du résidu tel que décrit; laisser le résidu sécher à l'air pour éliminer l'alcool méthylique. Humidifier le résidu avec une faible quantité d'eau et, avec une baguette de verre, transvaser la masse du résidu, les papiers filtres et la pâte en fibre de verre dans un Erlenmeyer de 250 mL. Bien laver le creuset avec de l'eau pour enlever le résidu qui subsiste, et recueillir les solutions de lavage dans le flacon contenant la plupart du résidu. Rincer les parois du flacon avec une petite quantité d'eau pour enlever tout résidu adhérant aux parois intérieures, puis procéder à la décomposition et au titrage subséquent du fer ferreux tel que décrit dans le dosage volumétrique du fer ferreux par le bichromate (p.497).

   S'il s'agit d'une prise complètement soluble dans l'acide chlorhydrique, on peut négliger l'addition subséquente de la solution d'acide borique pour complexer l'acide fluorhydrique en excès.

6. Si la teneur en fer ferreux de la prise a été déterminée tel que décrit dans la Remarque 5, et que la teneur totale en fer a été trouvée par le dosage volumétrique du fer total au bichromate et chlorure stanneux (mode opératoire A a), p.467), la teneur en fer ferrique de l'échantillon peut être calculée comme suit:

% fer ferrique = % fer total -
(% fer métallique + % fer ferreux)

% fer ferrique exprimé en Fe_2O_3
= 1,430 x % fer ferrique

7. À ce stade, on peut doser par spectrophotométrie les faibles teneurs et les quantités de fer métallique jusqu'à 5 % environ en utilisant la méthode à la 1,10-phénanthroline (p.154), après dissolution des sels dans de l'eau contenant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Il est aussi possible de déterminer une teneur allant jusqu'à 10 % en fer métallique par absorption atomique (p. 34) après dissolution des sels dans l'acide chlorhydrique dilué.

CALCULS

$$\% \text{ fer métallique} = \frac{(V_S - V_B) \times Fe_{EQ}}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de solution de bichromate de potassium utilisé pour titrer la prise.

V_B = volume (mL) de solution de bichromate de potassium utilisé pour titrer le blanc.

Fe_{EQ} = équivalent en fer (mg/mL) de la solution de bichromate de potassium

RÉFÉRENCES

1. Kraft, G. et Fisher, J. "Determination of metallic iron and ferrous and ferric ions in ferrous products"; Z Anal Chem 197: 217-221; 1963.

2. United States Steel Corporation Applied Research Laboratory. "Determination of forms of iron in reduced iron ores and agglomerates "; Physics and Analytical Chemistry Division File RM 2609.1; 1970.

3. Blum, S.C. et Searl, T.D. "Evaluation of methods for determination of metallic iron in reduced iron ores"; Anal Chem 43:150-152; 1971.

DOSAGE DU PLOMB DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR IODOMÉTRIE, APRÈS PRÉCIPITATION SOUS FORME DE CHROMATE

PRINCIPE

La présente méthode repose sur la transformation du sulfate de plomb en acétate de plomb soluble par traitement par une solution d'acétate de sodium dans l'acide acétique, puis précipitation subséquente du plomb sous forme de chromate, par le bichromate de potassium. Le précipité de chromate de plomb est dissous dans une solution diluée de chlorure de sodium dans l'acide chlorhydrique et le chrome (VI) est réduit à l'état trivalent par l'iodure du potassium dans un milieu d'acide chlorhydrique à 0,7 M environ. On détermine la teneur en plomb en titrant l'iode libéré avec du thiosulfate de sodium, en présence de thyodène (amidon soluble) comme indicateur interne (1,2).

Les équations chimiques correspondant aux réactions sont les suivantes:

$$PbSO_4 + 2NaC_2H_3O_2 \rightarrow Pb(C_2H_3O_2)_2 + Na_2SO_4$$

$$2Pb(C_2H_3O_2)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightarrow 2PbCrO_4 + 2KC_2H_3O_2 + 2CH_3COOH$$

$$PbCrO_4 + HCl \rightarrow PbCl_2 + H_2CrO_4$$

$$2H_2CrO_4 + 12HCl + 6KI \rightarrow 2CrCl_3 + 6KCl + 8H_2O + 3I_2$$

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI.$$

GÉNÉRALITÉS

La prise est décomposée par les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et sulfurique. On évapore la solution aux fumées d'anhydride sulfurique et le précipité impur de sulfate de plomb obtenu, ainsi que les matières insolubles dans les acides sont en dernier lieu séparées par filtration. En l'absence de baryum, le sulfate de plomb du résidu obtenu est transformé en acétate de plomb soluble par digestion du résidu dans une solution d'acétate de sodium dans l'acide acétique et le plomb du filtrat est précipité sous forme de chromate et dosé comme décrit ci-dessus.

En présence de baryum, on transforme le sulfate de plomb du précipité impur en carbonate de plomb insoluble par digestion du résidu dans une solution de carbonate d'ammonium. Le carbonate de plomb et le sulfate de baryum sont éliminés par filtration, et le filtrat ainsi obtenu est combiné au filtrat initial. Le carbonate de plomb est ensuite transformé en nitrate de plomb soluble en traitant le précipité avec de l'acide nitrique dilué, et on ajoute la solution ainsi obtenue aux filtrats combinés. Le résidu obtenu, contenant le sulfate de baryum est traité de nouveau pour assurer la récupération complète de tout sulfate de plomb. Le plomb dans les filtrats combinés sera en dernier lieu séparé sous forme de sulfate, transformé en acétate de plomb soluble, précipité sous forme de chromate de plomb et dosé tel que décrit précédemment.

Le plomb qui reste dans le filtrat après la séparation du sulfate de plomb, sur le papier filtre et dans la matière insoluble dans les acides après la séparation du chromate du plomb est ensuite combiné et récupéré en le séparant du sulfate par précipitation sous forme d'oxyde hydraté et de carbonate. Le précipité est dissous dans de l'acide nitrique dilué et le plomb résiduel est dosé par absorption atomique.

INTERFÉRENCES

Le baryum, le mercure et le thallium interfèrent dans le dosage du plomb après sa précipitation sous forme de chromate, à partir d'une solution diluée d'acétate de sodium dans l'acide acétique, parce qu'ils forment aussi des chromates insolubles qui réagissent avec l'iodure de potassium pour donner de l'iode libre, qui est ensuite réduit par le thiosulfate de sodium (1,3,5). L'argent et le bismuth interfèrent de la même façon parce qu'ils forment des chromates qui sont partiellement insolubles dans le milieu acétate de sodium-acide acétique.

Le plomb est séparé du mercure et du thallium, de la plus grande partie de l'argent et du bismuth, ainsi que du cadmium, du fer, du zinc, du nickel, du manganèse, de l'aluminium, du magnésium et du vanadium, par précipitation sous forme

de sulfate à partir d'un milieu d'acide sulfurique dilué. Le baryum, le calcium, le strontium et le chrome contaminent le précipité de sulfate de plomb parce qu'ils sont complètement ou partiellement précipités en même temps sous forme de sulfates insolubles. Le tungstène, le niobium, le tantale et l'étain contaminent aussi le précipité parce qu'ils sont complètement ou partiellement co-précipités sous forme de composés d'hydrolyse insolubles (1,3,4). L'antimoine est retenu par le précipité de sulfate de plomb (1).

À l'exception du baryum, du strontium, du calcium, du bismuth et de l'argent, le plomb est séparé des quantités modérées des éléments contaminants cités ci-haut en transformant le sulfate de plomb en acétate. Les sulfates de baryum, de strontium, de calcium et de bismuth sont partiellement solubles, et le sulfate d'argent est entièrement soluble dans la solution d'acétate de sodium et d'acide acétique utilisée pour la dissolution du sulfate de plomb. De grandes quantités de sulfates de baryum et de bismuth, ainsi que les composés d'antimoine et d'étain interfèrent en empêchant la dissolution complète du sulfate de plomb dans la solution d'acétate (1,3,4). La silice gélatineuse, si présente en grande quantité, interfère de la même façon, mais on peut éviter la co-précipitation de silice avec le sulfate de plomb en éliminant celle-là par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium pendant la décomposition.

On peut éviter l'interférence due à l'antimoine et à l'étain par leur volatilisation sous forme de bromures d'un milieu d'acides bromhydrique et sulfurique. L'interférence due au baryum est éliminée en transformant le plomb du précipité mixte des sulfates du plomb et baryum en carbonate de plomb par traitement du précipité avec la solution de carbonate d'ammonium. Le précipité obtenu est séparé par filtration, puis on sépare le plomb d'avec le sulfate de baryum par dissolution du carbonate de plomb dans l'acide nitrique dilué. Le plomb est reprécipité ensuite sous forme de sulfate (3).

Le strontium et le calcium n'interfèrent pas pendant la précipitation et séparation du chromate de plomb parce qu'ils forment des chromates solubles dans un milieu d'acétate de sodium et acide acétique. On évite l'interférence due à la petite quantité dissoute avec le sulfate de plomb, en complexant le bismuth avec l'acide citrique avant la filtration du précipité de chromate de plomb (1,3). Les quelques milligrammes d'argent qui peuvent précipiter et être dissous en même temps que le sulfate de plomb ne faussent pas considérablement le résultat du dosage du plomb, parce que le chromate d'argent co-précipité est en partie soluble dans la solution diluée d'acétate de sodium utilisée pour laver le précipité de chromate de plomb, et il est par la suite éliminé dans une certaine mesure pendant le lavage. De grandes quantités d'argent, et probablement de tungstène, interfèrent dans cette méthode (1). Des quantités modérées de bismuth ne créent pas d'interférences.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode convient à l'analyse de prises d'une teneur en plomb de 0,1 % environ ou plus.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE THIOSULFATE DE SODIUM 0,5 N (0,05 M). Dissoudre 12,4090 g de thiosulfate de sodium pentahydraté ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) dans environ 700 mL d'eau bouillie refroidie et diluer à 1 litre (Remarque 1).

SOLUTION ÉTALON DE BICHROMATE DE POTASSIUM à 5 mg/mL. Dissoudre 0,5000 g de réactif pur pulvérisé (séché à 105°C pendant 1 à 2 heures) dans de l'eau et diluer à 100 mL.

SOLUTION D'INDICATEUR THYODÈNE (amidon soluble) à 5 % *m/V*. Dissoudre 5 g de thyodène et 5 g d'iodure de potassium dans de l'eau, et diluer à 100 mL. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION D'IODURE DE POTASSIUM à 20 % *m/V*. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION SATURÉE DE CHLORURE DE SODIUM.

SOLUTION SATURÉE D'ACÉTATE DE SODIUM. Filtrer la solution si nécessaire.

SOLUTION D'ACÉTATE DE SODIUM DANS L'ACIDE ACÉTIQUE. Ajouter 25 mL d'acide acétique concentré à 325 mL de solution saturée d'acétate de sodium, et diluer à 1 litre avec de l'eau.

SOLUTION DE CHLORURE DE SODIUM DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. Ajouter 150 mL d'eau et 150 mL d'acide chlorhydrique concentré à 1 litre de solution de chlorure de sodium saturé.

SOLUTION SATURÉE DE BICHROMATE DE POTASSIUM.

SOLUTION DE FER (III) à 0,5 % *m/v*. Dissoudre 0,5 g de fer métallique exempt de plomb et de grande pureté dans 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, ajouter quelques gouttes d'acide nitrique concentré pour oxyder le fer ferreux présent, puis refroidir la solution et la diluer à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION SATURÉE DE CARBONATE D'AMMONIUM.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 5 % *v/v*.

SOLUTION DE LAVAGE À L'ACÉTATE DE SODIUM. Ajouter 50 mL de solution saturée d'acétate de sodium à 1 litre d'eau.

ACIDE SULFURIQUE à 50 %, 10 % et 1 % *v/v*.

ACIDE NITRIQUE à 25 % et 5 % *v/v*.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE THIOSULFATE DE SODIUM

Transvaser une partie aliquote de 10 mL de la solution étalon de bichromate de potassium (Remarque 2) dans un Erlenmeyer de 300 mL et ajouter environ 50 mL d'eau. Ajouter 6 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à environ 150 mL avec de l'eau. Ajouter 10 mL de solution d'iodure de potassium à 20 % fraîchement préparée (Remarque 3), mélanger doucement et, tout en agitant le flacon, titrer immédiatement la solution avec la solution étalon de thiosulfate de sodium jusqu'à la disparition presque complète de la couleur brune due à l'iode libéré et l'apparition d'une couleur vert jaunâtre. Ajouter 5 mL de solution de thyodène à 5 % et poursuivre avec soin le titrage goutte à goutte, jusqu'à ce que la couleur bleue de l'amidon en présence d'iode ait complètement disparu et que la solution soit devenue d'un vert clair (Remarque 4). Déterminer la normalité de la solution de thiosulfate de sodium et calculer l'équivalent en plomb (mg/mL) (1 mL de solution de thiosulfate de sodium 0,05 N $\equiv$ 3,453 de plomb, (Remarque 5).

Il est aussi possible de titrer la solution de thiosulfate de sodium par rapport au cuivre métallique pur tel que décrit dans le dosage du cuivre par volumétrie-iodométrie (p.448).

MODES OPÉRATOIRES

En l'absence de baryum

Placer 0,1-2 g d'échantillon en poudre, contenant jusqu'à environ 100 mg de plomb dans un bécher en Téflon de 400 mL. Ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique concentré, placer un couvercle en Téflon sur le bécher, et faire bouillir pendant quelques minutes. Ajouter 10 mL d'eau et d'acide nitrique concentré et 5 mL d'acide fluorhydrique concentré, faire bouillir jusqu'à la décomposition complète des matières solubles (Remarque 6), puis ajouter 15 mL d'acide sulfurique à 50 %, enlever le couvercle, puis évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique (Remarques 7 et 8). Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau. Évaporer de nouveau la solution aux fumées, puis répéter le lavage et l'évaporation pour s'assurer de l'élimination complète des acides nitrique, chlornydrique et fluorhydrique (Remarque 9). Refroidir, ajouter environ 50 mL d'eau, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles, puis diluer la solution jusqu'à 100 mL environ avec de l'eau (Remarque 10). Refroidir la solution dans un bain de glace pendant 45 minutes, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 42) dans un bécher en pyrex de 400 mL. Laver le bécher (Remarque 11) avec une solution froide d'acide sulfurique à 1 % (Remarque 12) et le papier filtre et le précipité une fois avec la solution acide, puis laver encore une fois le papier et le précipité à l'eau froide. Mettre le filtrat de côté.

Transvaser le précipité et la matière insoluble dans le bécher initial à l'aide d'un

jet d'eau. Enlever la petite quantité de précipité qui adhère au bord de l'entonnoir à l'aide d'un petit morceau de papier filtre humide et l'ajouter au bécher contenant le précipité. Ajouter 25 mL de solution chaude d'acétate de sodium-acide acétique, couvrir le bécher et bouillir la solution pendant au moins 20 min pour s'assurer de la dissolution complète du sulfate de plomb (Remarque 13). Enlever le couvercle et filtrer la solution chaude sur le même papier filtre dans un bécher de 400 mL. Laver le bécher, le papier et le résidu 2 fois avec des portions d'environ 10 mL de solution chaude d'acétate de sodium-acide acétique, puis les laver 2 fois avec de l'eau chaude. Placer le papier filtre dans un bécher de 250 mL.

Diluer la solution résultante à environ 150 mL avec de l'eau, la chauffer jusqu'au point d'ébullition, puis à l'aide d'une pipette, ajouter lentement 10 mL de solution de dichromate de potassium saturé. Bouillir la solution à feu doux pendant 15-20 min ou jusqu'à ce que le précipité de chromate de plomb de teinte jaune devienne rouge-orange (Remarques 14 et 15). Laisser le précipité reposer jusqu'à ce que la solution surnageante devienne claire (Remarque 16), puis par aspiration, à l'aide d'un Erlenmeyer de 500 mL, filtrer la solution à travers un creuset filtrant finement poreux contenant une couche de 6 mm d'épaisseur environ de pâte à papier (Remarques 11 et 17). Laver le bécher et le creuset 5 fois chacun avec des portions de 10-15 mL de solution de lavage d'acétate de sodium. Remplacer l'Erlenmeyer à aspiration par un autre flacon propre. Transvaser le filtrat et les solutions de lavage dans un bécher de 600 mL et mettre celui-ci de côté.

Rincer les parois du bécher qui contenait initialement le précipité de chromate de plomb avec 25 mL de solution d'acide chlorhydrique-chlorure de sodium et transférer la solution dans le creuset contenant la plupart du précipité. Laisser reposer 5 min pour permettre au précipité de dissoudre, puis mettre en marche l'aspiration et, à l'aide d'un flacon-laveur en plastique, laver le bécher 2 fois avec des portions d'environ 10 mL de solution d'acide chlorhydrique-chlorure de sodium et transférer les solutions de lavage dans le creuset. Laver le creuset une fois avec 10 mL environ de la même solution acide. Laver le bécher et le creuset 2 fois chacun avec de l'eau, puis rincer les parois du flacon d'aspiration avec une petite quantité d'eau. Ajouter 10 mL de solution d'iodure de potassium à 20 %, mélanger la solution avec précaution et procéder immédiatement au titrage de l'iode libéré comme décrit ci-dessus.

En présence du baryum

Après la décomposition de la prise tel que décrit précédemment et la filtration du précipité impur de sulfate de plomb (Remarque 18) laver le papier et le précipité avec de l'acide sulfurique à 1 % (Remarque 12), tel qu'indiqué, puis 3 ou 4 fois avec de l'eau froide pour éliminer l'acide sulfurique en excès. Conserver le filtrat, et, en utilisant un jet d'eau, transférer le précipité aussi complètement que possible, dans un bécher de 250 mL. Conserver le papier et le filtre.

Évaporer la solution contenant le précipité à environ 5 mL, ajouter 3 ou 4 gouttes d'hydroxyde d'ammonium et 3 mL de solution saturée de carbonate d'ammonium, couvrir le bécher, et faire bouillir la solution à feu doux (Remarque 19) 10 min environ.

Filtrer la solution chaude (papier filtre Whatman n° 40) dans le bécher contenant le filtrat initial (Remarque 20), puis laver bien le bécher, le papier filtre et le précipité avec de l'eau froide pour éliminer le sulfate d'ammonium. Couvrir l'entonnoir d'un verre de montre (Remarque 21), dissoudre le précipité de carbonate de plomb avec 20 mL d'acide nitrique à 10 % et recueillir la solution dans le bécher de 600 mL contenant déjà le mélange de filtrats et de solutions de lavage. Rincer bien le verre de montre, le papier filtre et le résidu avec de l'acide nitrique à 10 %, puis laver 3 ou 4 fois le papier et le résidu avec de l'eau, pour enlever l'excès d'acide nitrique.

Transvaser le papier et le résidu dans le bécher de 250 mL qui contenait le précipité impur de sulfate de plomb et rincer l'entonnoir avec un peu d'eau. Ajouter 5 mL d'eau, 3 ou 4 gouttes

d'hydroxyde d'ammonium concentré et 15 mL de solution saturée de carbonate d'ammonium dans le bécher contenant le papier filtre et le résidu. Faire bien macérer le papier avec une baguette de verre, couvrir le bécher, et traiter le mélange par digestion sur une plaque chauffante pendant 15 min environ. Filtrer le mélange (papier filtre Whatman n° 40) dans le bécher de 600 mL contenant le filtrat initial, le filtrat provenant de la première séparation du carbonate de plomb et le carbonate de plomb dissous; puis laver bien le bécher, le papier et le résidu à l'eau froide, puis avec de l'acide nitrique à 10 %. Jeter le papier et le résidu.

Ajouter à la solution obtenue 2 mL d'acide sulfurique et 15 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher, faire bouillir vigoureusement pour décomposer les sels d'ammonium, puis enlever le couvercle et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique (Remarque 8). Refroidir, rincer à l'eau les parois du bécher, évaporer de nouveau aux fumées d'anhydride sulfurique, puis répéter le lavage et l'évaporation pour s'assurer de l'élimination complète des acides chlorhydrique et nitrique. Refroidir, ajouter environ 50 mL d'eau, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels, et diluer la solution à 100 mL environ avec de l'eau (Remarque 10). Refroidir la solution dans un bain de glace pendant 45 min, puis, en utilisant le papier filtre employé pour la filtration du premier précipité impur de sulfate de plomb (Remarque 22), procéder à la filtration et lavage du précipité de sulfate de plomb obtenu, à la dissolution du précipité dans le bécher initial en Téflon par la solution d'acétate de sodium-acide acétique, à la filtration de la solution à travers le papier filtre initial, à la précipitation du chromate de plomb et enfin au titrage de l'iode libéré tel que décrit précédemment.

Mode de récupération du plomb des filtrats après séparation du sulfate et du chromate de plomb, et demeurant sur le papier filtre après dissolution du sulfate de plomb

Évaporer le filtrat et les solutions de lavage obtenues après la séparation du sulfate de plomb à 50 mL environ.

Ajouter des portions de 10 mL d'acide nitrique et perchlorique concentrés sur le papier filtre contenant la matière insoluble d'acide qui demeure après la dissolution du sulfate de plomb, couvrir le bécher et chauffer le mélange pour décomposer le papier, puis évaporer la solution à sec pour éliminer les acides. Ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré et 25 mL d'eau au résidu et chauffer pour dissoudre les sels solubles. Ajouter la solution résultante à la solution obtenue après évaporation du filtrat après séparation du sulfate de plomb.

Laisser reposer pendant 24 heures le filtrat et les solutions de lavage obtenues après séparation du chromate de plomb puis filtrer (papier filtre Whatman n° 42) la solution et laver le bécher 1 fois avec une petite quantité d'eau. Jeter le filtrat. Rincer les parois du bécher avec environ 20 mL d'acide nitrique à 25 % pour dissoudre tout le chromate de plomb. Verser la solution sur le papier filtre et recueillir la solution résultante dans le bécher contenant les solutions qui ont été combinées comme décrit ci-dessus. Laver le bécher et le papier 2 fois avec de petites portions d'acide nitrique à 25 %, puis jeter le papier.

Évaporer la solution résultante à sec pour éliminer l'acide sulfurique, puis ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré et 25 mL d'eau et chauffer pour dissoudre les sels solubles. Diluer la solution à environ 150 mL avec de l'eau et, si nécessaire, ajouter suffisamment de solution de Fer (III) à 0,5 % pour que l'on ait environ 25 mg de fer. Ajouter suffisamment d'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipité l'oxyde ferrique hydraté, puis ajouter 1 ou 2 mL en excès ainsi que 20 mL de solution de carbonate d'ammonium saturé. Bouillir la solution à feu doux (Remarque 19) pendant environ 5 min, puis filtrer (papier Whatman n° 40) la solution (Remarque 11) et laver le bé-

cher et le papier ainsi que le précipité 3 fois chacun avec de l'hydroxyde d'ammonium à 5 %. Jeter le filtrat et les solutions de lavage, et placer un flacon volumétrique de 200 mL sous l'entonnoir. Rincer les parois du bécher qui contenait le précipité avec 50 mL d'acide nitrique à 5 % chaud et ajouter la solution résultante dans l'entonnoir contenant le papier et le précipité. Laver le bécher 2 fois avec de l'acide nitrique à 5 % d'un flacon-laveur en plastique et ajouter les solutions de lavage à l'entonnoir. Bien laver le papier et tout le résidu présent avec la même solution acide, puis jeter le papier. Refroidir la solution à la température ambiante, la diluer au volume avec de l'acide nitrique à 5 % et doser le plomb par absorption atomique comme décrit dans la méthode correspondante de dosage du plomb (p. 54). Ajouter le résultat obtenu à la valeur déduite du titrage.

REMARQUES

1. Étant donné l'instabilité des solutions de thiosulfate de sodium en présence des thiobactéries, la solution étalon devrait être préparée dans les conditions relativement stériles. Si l'on utilise un réactif pur et de l'eau de bonne qualité, et si la solution est conservée à l'état stérile, elle devrait demeurer stable pendant quelques mois. Si le soufre se précipite pendant la préparation de la solution ou l'étape de repos, la jeter et préparer une solution fraîche. Il faut laver avec soin le flacon dans lequel on la conserve et le désinfecter avec une solution de nettoyage à l'acide chromique chaude (6).
2. La séparation du plomb sous forme de sulfate à partir d'un milieu d'acide sulfurique dilué n'est pas vraiment quantitative. L'étude de la solubilité d'équilibre du sulfate de plomb dans les solutions d'acide sulfurique indique qu'environ 0,5 mg de plomb pour 100 mg d'échantillon reste dans le filtrat lorsque le sulfate de plomb est précipité à partir d'un milieu d'acide sulfurique à environ 5 % (7,8). Dans la méthode décrite, le filtrat conserve jusqu'à environ 0,7 mg après séparation du sulfate de plomb. De plus, le papier filtre retient jusqu'à 0,1 mg à peu près et la matière insoluble demeurant après dissolution du précipité du sulfate de plomb par la solution d'acétate de sodium-acide acétique, et il reste jusqu'à 0,16 mg dans le filtrat après séparation du chromate de plomb. Ces pertes de plomb ne sont pas constantes, en particulier la perte au profit du filtrat après séparation et lavage du précipité du sulfate de plomb. Il n'est pas recommandé, si l'on veut obtenir des résultats exacts, (pour éviter les pertes par solubilité) d'étalonner la solution à titrage en utilisant à peu près la même quantité de plomb pur que celle que contient l'échantillon. On obtient une précision plus élevée si l'on étalonne la solution à titrage directement par rapport au dichromate de potassium pur ou au cuivre métallique pur et si le plomb qui est perdu au cours des différentes étapes de la méthode est récupéré et dosé par absorption atomique comme décrit dans la méthode recommandée (2).
3. La solution devrait être titrée immédiatement après l'addition de la solution d'iodure de potassium, afin d'éviter l'erreur due à la perte d'iode par volatilisation et l'erreur provenant de la libération d'iode par l'oxydation de l'ion iodure au contact de l'air conformément à l'équation:

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O.$$

La vitesse de l'oxydation de l'ion iodure au contact de l'air augmente avec l'acidité du milieu et sous l'effet de la lumière solaire. Par conséquent, le titrage ne devrait pas être réalisé sous une exposition directe à la lumière solaire, et les solutions d'iode devraient être préparées immédiatement avant usage ou conservées dans des flacons de couleur brune (5). On peut également employer 2 g d'iodure de potassium solide au lieu de la solution à 20 %.

Les réactions qui se produisent durant l'étalonnage de la solution de thiosulfate

de sodium par le bichromate de potassium sont les suivantes:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 14\ HCl \rightarrow 8\ KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3I_2$$

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + NaI.$$

4. Une feuille de papier blanc placée sous l'Erlenmeyer permet de mieux connaître le virage. Une fraction de 10 mL de bichromate de potassium (c'est-à-dire 50 mg) correspond à 20,39 mL de solution de thiosulfate de sodium 0,05 N.
5. Puisque la concentration des solutions de thiosulfate de sodium varie lentement après un certain temps, les solutions étalons devraient être périodiquement étalonnées de nouveau. Si la concentration diminue de plus de 1 % environ, on devrait préparer une nouvelle solution. Une fois la décomposition amorcée, elle progresse, en général, rapidement (9).
6. À ce stade, une quantité supplémentaire d'acide chlorhydrique et fluorhydrique peut être nécessaire pour dissoudre respectivement l'échantillon et le chlorure de plomb précipité.
7. Si la prise contient de l'antimoine ou une quantité appréciable d'étain, procéder comme suit:

   Refroidir la solution, ajouter 10 mL d'eau et d'acide bromhydrique concentré et évaporer la solution aux fumées d'annydride sulfurique (Remarque 8). Refroidir, rincer à l'eau les parois du bécher, ajouter une fraction supplémentaire de 10 mL d'acide bromhydrique, évaporer de nouveau la solution aux fumées puis procéder tel qu'indiqué.

   L'arsenic et une certaine quantité de mercure sont aussi volatilisés sous forme de bromures durant le mode opératoire précédant.
8. Si la prise contient du bismuth, l'évaporation aux fumées devrait être réalisée à 250°C ou moins afin de minimiser la co-précipitation du bismuth avec le sulfate de plomb. Une grande quantité de bismuth co-précipite si l'évaporation aux fumées est réalisée à une température élevée (350-400°C par exemple) (4).
9. Si l'étalonnage est fait en fonction du plomb pur qui est utilisé pendant cette méthode, on obtiendra de faux résultats dans le dosage du plomb si les acides nitrique et chlorhydrique en excès ne sont pas complètement éliminés de la solution (3).
10. Si l'échantillon contient de l'étain non éliminé au préalable par volatilisation sous forme de bromure (Remarque 7), on devrait filtrer immédiatement la solution après l'avoir diluée avec de l'eau. Au repos, le sulfate stannique tend à s'hydrolyser et à former des composés insolubles qui contaminent le précipité de sulfate de plomb et peuvent par la suite empêcher la dissolution complète du sulfate de plomb dans la solution d'acide acétique-acétate de sodium (1,3,4).
11. Il n'est pas nécessaire de verser complètement le précipité sur le papier filtre.
12. Si la prise contient une quantité appréciable de bismuth ou de fer, on devrait laver le récipité avec de l'acide sulfurique à 10 % pour garder le bismuth en solution et éviter la formation de sulfate ferrique basique insoluble (3).
13. Une quantité supplémentaire de solution d'acide acétique-acétate de sodium peut être nécessaire pour dissoudre la totalité du sulfate de plomb. La solution obtenue ne devrait toutefois pas contenir plus de 75 mL de cette solution, avant la précipitation de chromate de plomb (1).
14. Le composé cristallin rouge ou orange a une composition définie et peut être rapidement filtré et lavé. Le précipité jaune a une composition indéfinie. Sa présence entraîne des résultats élevés dans le dosage du plomb, et il est difficile à laver (3).
15. Si l'échantillon contient du bismuth ou s'il existe des possibilités qu'il en contienne, ajouter 2 g d'acide citrique à la solution obtenue pour complexer le bismuth, et agiter pour le dissoudre, avant de filtrer le chromate de plomb (1,3).

16. En présence d'une quantité suffisante de bichromate de potassium, la solution surnageant devrait être jaune.
17. Il n'est pas recommandé d'utiliser du papier filtre pour filtrer le précipité de chromate de plomb. Une bonne partie du précipité est généralement perdue car elle reste collée aux parois de l'entonnoir et elle est éliminée par écoulement en arrière du filtre lors de l'étape de lavage (2).
18. On devrait transférer le plus complètement possible le précipité contenant les sulfates de plomb et de baryum sur le papier filtre. Réserver le bécher en Téflon pour le traitement du papier filtre par la solution d'acide acétique-acétate de sodium après la deuxième filtration du précipité impur de sulfate de plomb sur le même papier filtre.
19. Afin d'empêcher la décomposition rapide du carbonate d'ammonium, et, de ce fait, une transformation incomplète du sulfate de plomb en carbonate de plomb, on ne devrait pas faire bouillir trop vigoureusement la solution à ce stade.
20. Le filtrat est ajouté au filtrat initial pour éviter la perte de plomb qui résulte de la légère solubilité du carbonate de plomb dans la solution de sulfate d'ammonium formée pendant la transformation du sulfate de plomb en carbonate de plomb par traitement au carbonate d'ammonium (3).
21. L'entonnoir devrait être couvert pour éviter les pertes de plomb qui peuvent se produire par projections durant la décomposition du carbonate de plomb par l'acide nitrique dilué.
22. En mélangeant le filtrat initial, provenant du précipité impur de sulfate de plomb, avec le filtrat résultant de la séparation du carbonate de plomb, et en dissolvant le carbonate de plomb dans la même solution puis en évaporant de nouveau la solution aux fumées d'anhydride sulfurique et en précipitant une nouvelle fois le sulfate de plomb impur, on évite une seconde perte de plomb due à la solubilité du sulfate dans un milieu d'acide sulfurique dilué (Remarque 2).

CALCULS

Normalité de la solution de thiosulfate de sodium (N_{NaTS})

$$= \frac{\text{masse de bichromate de potassium dans la partie aliquote (g)}}{0,04904 \times V}$$

où:

V = volume (mL) de solution de thiosulfate de sodium nécessaire au titrage de l'iode libéré par le bichromate de potassium

Équivalent en plomb (mg/mL) de la solution de thiosulfate de sodium (Pb_{EQ})

$$= N_{NaTS} \times \frac{1}{3} \times 207,2$$

$$\% \text{ Pb} = \frac{(V_S \times Pb_{EQ}) + \text{Pb(mg) par SAA}}{\text{masse de l'échantillon (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de la solution de thiosulfate de sodium nécessaire au titrage de la prise.

SAA = spectrophotométrie d'absorption atomique

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être employée pour doser le plomb dans les alliages à base de cuivre et de zinc.

RÉFÉRENCES

1. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I., "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 223-227, 229-230; 1953.

2. Donaldson, E.M. "An evaluation of four titrimetric methods for the determination of lead in ores"; Talanta 23:163-171; 1976.

3. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:556-562, 556-568; 1962.

4. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 6:96, 99, 110-113, 124; 1964.

5. Kolthoff, I.M. et Belcner, R. "Volumetric analysis"; New York, Interscience; III:335-338; 1957.

6. Référence 5 ci-dessus, p. 230.

7. Craig, D.N. et Vinal, G.W. "Solubility of lead sulfate in solutions of sulfuric acid, determined by ditnizone with a photronic cell"; J. Res Natl Bur Stand 22:55-70; 1939.

8. Référence 4 ci-dessus, p. 153.

9. Référence 5 ci-dessus, p. 225-230.

DOSAGE DU PLOMB DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR TITRAGE PAR L'EDTA APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION SOUS FORME DE DIÉTHYLDITHIOCARBAMATE

PRINCIPE

Cette méthode repose sur la séparation du plomb par extraction de son complexe de diéthyldithiocarbamate à partir d'un milieu fortement ammoniacal en présence d'acide tartrique et de cyanure de potassium comme agents de complexation. Le plomb est finalement dosé par titrage à l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) au pH 5,5 en présence d'acétate de sodium comme tampon et d'orange de xylénol comme indicateur interne (1-3) selon la réaction

$$Pb^{+2} + H_2(C_{10}H_{12}O_8N_2)^{-2} + Pb(C_{10}H_{12}O_8N_2)^{-2} + 2H^+.$$

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique. L'étain, l'arsenic et l'antimoine sont éliminés en les volatilisant sous forme de bromure à partir d'un milieu d'acide sulfurique et la solution est évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique. Le plomb est ensuite séparé des éléments de matrice par extraction au chloroforme de son complexe de diéthyldithiocarbamate à partir d'un milieu de tartrate-cyanure ammoniacal. L'extrait est traité aux acides nitrique et perchlorique et la solution est évaporée à sec. En l'absence d'indium ou de bismuth, les sels sont dissous dans une solution de chlorure d'ammonium diluée et le plomb est titré avec une solution d'EDTA. En présence d'indium ou de bismuth, ils sont séparés du plomb par extraction à l'éther isopropylique sous forme de bromure et par extraction au chloroforme sous forme de xanthate, respectivement.

INTERFÉRENCES

L'extraction du plomb sous forme de complexe de diéthyldithiocarbamate à partir d'un milieu de tartrate fortement ammoniacal (pH 10 ou supérieur) élimine l'interférence due à l'aluminium, au titane (IV), au zirconium, au calcium et au magnésium qui forme des complexes d'EDTA dans les conditions appliquées pour le titrage du plomb. L'extraction du plomb en présence de cyanure de potassium élimine l'interférence due au cuivre (II), au nickel, au zinc, au cobalt (II), au cadmium et au fer (III) qui forment des complexes de diéthyldithiocarbamate extractable en l'absence du cyanure et qui interfèrent aussi de la même façon. Le lavage de l'extrait avec une solution de tartrate-cyanure ammoniacal élimine les petites quantités des éléments co-extraits ci-dessus (1). Le cyanure forme aussi des complexes et empêche la précipitation et l'extraction de l'argent, de l'or (III), du platine (IV) et du paladium (III) sous forme de complexes de diéthyldithiocarbamate (4).

L'acide tartrique forme des complexes et empêche le plomb, le fer (III) et divers autres éléments (par exemple le titane, le zirconium, l'aluminium, le magnésium, le strontium, le calcium, le bismuth, l'antimoine, l'étain, le chrome, le tungstène, le thorium, l'uranium et le cérium) de précipiter sous forme d'oxydes hydratés dans les conditions appliquées pour l'extraction du plomb. Il empêche aussi la formation du composés insolubles de plomb avec le molybdate, le tungstate, l'arsenate, le vanadate et le chromate. Il n'y a pas d'interférence pour les éléments suivants si leurs teneurs ne dépassent pas 125 mg: cuivre (II), nickel, cobalt (II) et zinc; si elles ne dépassent pas 250 mg; fer (III); et si elles ne dépassent pas 100 mg: argent, aluminium, arsenic (III), arsenic (V), baryum, calcium, cérium (IV), chrome (III), chrome (VI), mercure (II), molybdène (VI), strontium, thorium (IV), titane (IV), vanadium (V), tungstène (VI) et zirconium (1).

Le bismuth, l'indium (III), l'étain (IV) et le thallium (III) sont totalement extraits, et le magnanèse (III) ainsi que l'antimoine (III) sont partiellement extraits dans les conditions appliquées pour l'extraction du plomb et ils causent des résultats élevés dans le dosage du plomb du fait qu'ils sont aussi titrés par l'EDTA

(1,2). On élimine l'interférence due au bismuth en le séparant du plomb par extraction au chloroforme de son complexe de xanthate éthylique à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique 3 M contenant de l'acide tartrique (3,5). On évite l'interférence due à l'indium en le séparant du plomb par extraction à l'éther isopropylique de son bromure à partir d'un milieu d'acide bromhydrique 6 M (2,3). Bien qu'il n'y ait généralement pas de thallium dans les minerais et produits de traitement en quantité suffisante, on peut le séparer du plomb par extraction à l'éther isopropylique de son bromure dans les mêmes conditions que celles qui sont appliquées pour la séparation de l'indium (3,6). On évite l'interférence due à l'étain et à l'antimoine en les volatilisant (ainsi que l'arsenic) sous forme de bromures à partir d'un milieu d'acide bromhydrique-acide sulfurique. La présence de manganèse (II) jusqu'à une masse de 20 mg ne cause pas d'erreur notable dans le dosage du plomb. Cependant, de plus grandes quantités interfèrent car le manganèse est oxydé par l'air dans un milieu ammoniacal pour prendre l'état trivalent qui forme un complexe de diéthyldithiocarbamate pourpre partiellement soluble dans le chloroforme (1,4). On peut éviter l'interférence due à la présence d'environ 100 mg de manganèse (II) en ajoutant de l'acide ascorbique avant l'extraction du plomb. Ceci empêche l'oxydation par l'air du manganèse (II) (1).

S'il ne dépasse pas 10 mg, le phosphate n'interfère pas dans l'extraction du plomb, mais de plus grandes quantités interfèrent en raison de la formation d'un composé de plomb qui n'est pas complètement redissous dans un milieu ammoniacal. La présence de jusqu'à 10 mg de magnésium ne cause pas d'erreur notable dans le dosage du plomb, mais de plus grandes quantités (par exemple 125 mg) donnent un résultat faible. On peut éviter l'interférence due au magnésium en le complexant par l'EDTA avant l'extraction du plomb. Il n'y a pas d'interférence lorsque la masse d'uranium (VI) ne dépasse pas 10 mg (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant 0,25 % environ ou plus de plomb.

APPAREILLAGE

AGITATEUR MAGNÉTIQUE AVEC BARREAU RECOUVERT DE TÉFLON.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'EDTA 0,01 M. Dissoudre 3,7225 g du sel disodique d'acide éthylènediaminetétracétique dihydraté dans de l'eau et diluer la solution à 1 L. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

SOLUTION ÉTALON DE PLOMB à 4 mg/mL. Dissoudre 1,0000 g de plomb métallique pur dans 50 mL d'acide nitrique à 50 % et diluer la solution à 250 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'INDICATEUR ORANGE DE XYLÉNOL à 0,2 % *m/V*. Conserver la solution dans un flacon compte-gouttes.

SOLUTION TAMPON D'ACÉTATE DE SODIUM 0,2 M. Dissoudre 27 g d'acétate de sodium trihydraté dans un litre d'eau, puis à l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH de la solution à 6,0 ± 0,1 avec de l'acide acétique à 5 %.

SOLUTION D'ACIDE TARTRIQUE à 20 % *m/V*.

SOLUTION DE CYANURE DE POTASSIUM à 20 % *m/V*. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION DE DIÉTHYLDITHIOCARBAMATE DE SODIUM à 5 % *m/V*. Utiliser une solution fraîchement préparée, ajouter quelques gouttes d'hydroxyde d'ammonium concentré et filtrer la solution avant usage.

SOLUTION DE LAVAGE D'ACIDE TARTRIQUE-CYANURE DE POTASSIUM. Ajouter 25 mL d'eau à 20 mL de solution d'acide tartrique à 20 %, puis à l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH de la solution à 10,0 ± 0,1 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Ajouter 10 mL en excès, puis ajouter des portions de 30 mL d'eau et de solution de cyanure de potassium à 20 %. Utiliser une solution fraîchement préparée.

ACIDE BROMHYDRIQUE 6 M. Diluer 680 mL d'acide bromhydrique concentré à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION DE XANTHATE ÉTHLYQUE DE POTASSIUM à 20 % *m/v*. Utiliser une solution fraîchement préparée.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 10 % *V/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 10 % *V/V*.

CHLOROFORME. Qualité Reagent A.C.S.

ÉTHER ISOPROPYLIQUE équilibré. Agiter une volume suffisant de solvant de qualité "Reagent A.C.S." avec un tiers de son volume d'acide bromhydrique 6 M pendant 1 min.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION D'EDTA

Transférer une partie aliquote de 10-20 mL de la solution étalon de plomb dans un bécher de 250 mL, ajouter 5 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer la solution à sec pour éliminer les acides nitrique et perchlorique. Ajouter 10 g de chlorure d'ammonium et 100 mL environ d'eau et chauffer la solution pour dissoudre les sels de plomb. Ajouter 30 mL de solution tampon d'acétate de sodium 0,2 M et refroidir la solution à la température ambiante, puis à l'aide d'un pH-mètre ainsi que d'un agitateur magnétique muni d'un barreau, régler le pH de la solution à 5,9 ± 0,1 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré à 10 %, ainsi que de l'acide chlorhydrique à 10 % si nécessaire. Ajouter 6 gouttes de solution d'indicateur orange de xylénol et titrer la solution résultante avec la solution étalon d'EDTA. À proximité du point de virage, régler le pH de la solution, si nécessaire, à 5,25 ± 0,25 avec de l'hydroxyde d'ammonium à 10 % et poursuivre le titrage jusqu'à obtention d'un virage jaune pur (Remarque 1). Calculer la molarité et l'équivalent en plomb (mg/mL) de la solution d'EDTA (1 mL de solution d'EDTA 0,01 M = 2,072 mg de plomb).

MODES OPÉRATOIRES

En l'absence d'indium et de bismuth

Placer 0,1 à 2 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à 100 mg environ de plomb dans un bécher en Téflon de 400 mL et ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher avec un couvercle en Téflon et chauffer le mélange à feu doux pendant 5-10 min, puis ajouter des portions de 10 mL d'eau et d'acide nitrique concentré et 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et chauffer pendant environ 30 min. Ajouter 10 mL de plus d'acide nitrique concentré et 3 mL d'acide fluorhydrique concentré, chauffer la solution pendant 20-30 min, puis enlever le couvercle, ajouter 15 mL d'acide sulfurique à 50 % et évaporer avec soin la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir la solution, ajouter des portions de 10 mL d'acide chlorhydrique. Refroidir la solution, ajouter des portions de 10 mL d'acide chlorhydrique et bromhydrique concentrés et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour éliminer l'arsenic, l'antimoine et l'étain. Ajouter 10 mL de plus d'acide bromhydrique et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique une nouvelle fois pour s'assurer de l'élimination complète des éléments ci-dessus. Refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution à environ 3 mL pour s'assurer de l'élimination complète des acides nitrique, chlorhydrique, bromhydrique et fluorhydrique. Refroidir le bécher, ajouter environ 25 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles.

Ajouter 20 mL de solution d'acide tartrique à 20 % à la solution résultante (Remarque 2), puis la refroidir à la température ambiante et ajouter avec précaution pour éviter les éclaboussures 30 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré. Laisser la solution reposer pendant au moins 3 heures ou de préférence toute la nuit pour s'assurer de la dissolution complète du sulfate de plomb. À l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH de la solution résultante à 10,0 ± 0,1 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré, puis ajouter 10 mL en excès (Remarque 3). Transvaser la solution et la matière insoluble dans les acides dans un entonnoir à décantation de 250 mL, ajouter

30 mL de solution de cyanure de potassium à 20 % et laisser la solution reposer pendant au moins 5 min pour s'assurer de la complexation totale du cuivre, du zinc, du fer et des autres éléments, ajouter suffisamment de solution de diéthyldithiocarbamate de sodium à 5 % (Remarque 4) pour s'assurer de la précipitation totale du plomb, puis ajouter 15 mL de chloroforme, fermer l'entonnoir et l'agiter pendant 1 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer l'extrait de chloroforme dans un entonnoir à décantation de 125 mL. Extraire la solution deux nouvelles fois de la même façon en utilisant 1 mL de solution de diéthyldithiocarbamate de sodium et des portions de 10 mL de chloroforme à chaque fois. Laver la phase aqueuse en l'agitant pendant environ 30 s avec 10 mL de chloroforme et ajouter la phase de chloroforme dans l'entonnoir qui contient les extraits combinées. Ajouter 10 mL de solution de lavage d'acide tartrique-cyanure de potassium et 1 mL de solution de diéthyldithiocarbamate de sodium à 5 % à l'extrait résultant, puis fermer le flacon et l'agiter pendant environ 30 s pour enlever les éléments interférents co-extraits. Soutirer l'extrait de chloroforme dans un bécher de 250 mL et laver la phase aqueuse trois fois en l'agitant pendant environ 15 s à chaque fois avec des portions de 5 mL de chloroforme. Soutirer ces solutions de lavage dans le bécher contenant l'extrait.

Ajouter des portions de 10 mL d'eau et d'acide nitrique concentré à la phase de chloroforme combinée et chauffer le mélange au bain-marie pour éliminer le chloroforme. Ajouter 15 mL d'acide perchlorique concentré, couvrir le bécher et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Poursuivre l'évaporation de la solution pendant environ 1 h pour détruire les substances organiques, puis enlever le couvercle et évaporer la solution à sec pour éliminer les acides (Remarque 5). Ajouter 10 g de chlorure d'ammonium et 100 mL d'eau, chauffer pour dissoudre les sels solubles, puis procéder à l'addition de la solution tampon d'acétate de sodium, à l'ajustement du pH et au titrage du plomb comme décrit ci-dessus.

EN PRÉSENCE D'INDIUM

Après séparation du plomb par extraction de son complexe de diéthyldithiocarbamate, l'élimination de chloroforme de l'extrait par évaporation et l'évaporation de la solution à sec, ajouter 25 mL d'acide bromhydrique 6 M au résidu et, si nécessaire, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Transvaser la solution résultante dans un entonnoir à décantation de 125 mL et laver le bécher 3 fois avec de l'acide bromhydrique 6 M d'un flacon-laveur en plastique. Verser les solutions de lavage dans l'entonnoir et diluer la solution à environ 50 mL avec de l'acide bromhydrique 6 M. Ajouter 50 mL d'éther isopropylique équilibré, boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 2 min. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer la couche aqueuse inférieure contenant le plomb dans un second entonnoir à décantation de 125 mL. Laver la tige du premier entonnoir avec de l'acide bromhydrique 6 M et recueillir les solutions de lavage dans le second entonnoir. Ajouter 50 mL d'éther isopropylique équilibré dans le second entonnoir et extraire la solution une fois de plus en l'agitant pendant 2 min. Soutirer la phase aqueuse dans un bécher de 400 mL et laver la tige de l'ampoule avec de l'eau. Ajouter l'éther du premier entonnoir dans le deuxième entonnoir et laver le premier entonnoir 3 fois avec des portions de 5 mL d'acide bromhydrique 6 M. Ajouter les solutions de lavage dans le second entonnoir puis agiter celle-ci pendant environ 15 s. Laisser les couches se séparer, puis soutirer la phase aqueuse dans le bécher contenant la phase aqueuse initiale. Laver la couche d'éther 2 nouvelles fois avec des portions de 5 mL d'acide bromhydrique 6 M, ajouter les solutions de lavage à la phase aqueuse combinée et chauffer la solution à feu doux pour enlever l'éther résiduel. Ajouter 5 mL d'acide perchlorique concentré à la solution résultante et évaporer celle-ci à sec pour éliminer les acides. En l'absence de bismuth, ajouter 10 g de chlorure d'ammonium et 100 mL d'eau et procéder à la dissolution des sels de plomb et au titrage subséquent du plomb comme décrit ci-dessus.

EN PRÉSENCE DE BISMUTH

En l'absence d'indium, ajouter 10 g de chlorure de d'ammonium, 1 mL de solution d'acide tartrique à 20 % et environ 100 mL d'eau au résidu obtenu après élimination du chloroforme de l'extrait de diéthyldithiocarbamate de plomb et l'évaporation subséquente de la solution à sec. Si l'indium a été séparé du plomb par extraction sous forme de bromure, ajouter les mêmes réactifs et le même volume d'eau au résidu obtenu après l'évaporation de la phase aqueuse à sec avec de l'acide perchlorique. Chauffer la solution résultante pour dissoudre les sels, puis ajouter 40 mL d'acide chlorhydrique concentré et refroidir la solution à la température ambiante. Transvaser la solution dans un entonnoir à décantation de 250 mL et la diluer à environ 150 mL avec de l'eau. Ajouter 15 mL de chloroforme, puis 2 mL de solution de xanthate éthylique de potassium à 20 % fraîchement préparée, boucher l'entonnoir et extraire la solution immédiatement (Remarque 6) en l'agitant pendant 1 min. Laisser les couches se séparer, puis soutirer et jeter la couche de chloroforme. Continuer l'extraction de la solution de la même façon et utilisant 0,5 mL de solution de xanthate et 10 mL de chloroforme à chaque fois jusqu'à ce que la couche de chloroforme devienne incolore (Remarque 7). Soutirer la phase aqueuse dans un bécher de 400 mL, la chauffer à feu doux pour éliminer le chloroforme résiduel, puis évaporer la solution à environ 100 mL. Ajouter des portions de 15 mL d'acides nitrique et perchlorique concentrés, couvrir le bécher et bouillir la solution pour détruire les substances organiques ainsi que les sels d'ammonium. Évaporer la solution à environ 75 mL, répéter les additions d'acide nitrique et perchlorique ainsi que l'ébullition subséquente de la solution pour s'assurer de l'élimination des sels d'ammonium, puis évaporer avec précaution la solution à sec dans un évaporateur à l'aluminium. Ajouter 10 g de chlorure d'ammonium et 100 mL d'eau, puis procéder à la dissolution des sels de plomb et au titrage subséquent du plomb comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. Une portion de 20 mL de la solution de plomb (c'est-à-dire 80 mg) nécessite 38,61 mL de solution d'EDTA 0,01 M.
2. Si l'échantillon contient plus de 10 mg environ de mangésium ajouter 3 g d'EDTA de disodium à cette étape (1).
3. Si l'échantillon contient plus de 20 mg environ de mangésium ajouter 1 g d'acide ascorbique à cette étape (1).
4. Un volume total de 10 mL de solution de diéthyldithiocarbamate de sodium à 5 % ajouté en trois étapes d'extraction suffit à l'extraction de 100 mL de plomb.
5. Si la matière organique (c'est-à-dire les sels jaunes ou bruns) est toujours présente, traiter une nouvelle fois le résidu avec des portions de 10 mL d'acides nitrique et perchlorique concentrés, puis couvrir le bécher et répéter l'évaporation de la solution aux fumées, et enfin jusqu'à sec. Le résultat obtenu pour le dosage du plomb sera faible si le résidu final n'est pas d'un blanc pur.
6. En raison de l'instabilité connue d'un grand nombre de complexes métalliques de xantnate, il est recommandé de procéder à l'extraction immédiatement après l'addition du chloroforme et de la solution de xanthate.
7. Il suffit d'un volume total de 3 mL de solution de xanthate éthylique de potassium à 20 % pour extraire 5 mL de bismuth.

CALCULS

Molarité de la solution d'EDTA (M_{EDTA})

$$= \frac{\text{masse du plomb de la partie aliquote prise (g)}}{0{,}2072 \times V}$$

où

V = volume (mL) de solution d'EDTA nécessaire pour le plomb

Équivalent de plomb (mg/mL) de la solution d'EDTA (Pb_{EQ})

$$= M_{EDTA} \times 207,2$$

ou

$$= \frac{\text{masse du plomb de la partie aliquote prise (mg)}}{V}$$

où:

V est identique à la valeur ci-dessus

$$\% \text{ Pb} = \frac{V_S \times Pb_{EQ}}{\text{masse de l'échantillon (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = Volume (mL) de solution D'EDTA nécessaire pour la solution d'échantillon

RÉFÉRENCES

1. Hitchen, A. "The determination of lead by a solvent extraction-EDTA titration procedure"; Extraction Metallurgy Division Report R 128; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1965.

2. Hunt, G.A., Guest, R.J., Ingles, J.C., Hitchen, A. et Barkley, D.J. "A manual of analytical methods used by the Canadian mining industry" (Part 2); Extraction Metallurgy Division Report EMI 74-14; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 69-72; 1974.

3. Donaldson, E.M. "An evaluation of four titrimetric methods for the determination of lead in ores"; Talanta 23:163-171; 1976.

4. Stary, J. "The solvent extraction of metal chelates"; New York, MacMillan; 156-163; 1964.

5. Donaldson, E.M. "Chloroform extraction of metal ethyl xanthates from hydrochloric acid media"; Talanta 23:411-416; 1976.

6. Morrison, G.H. et Freiser, H. "Solvent extraction in analytical chemistry"; New York, Wiley; 131-133; 1957.

DOSAGE DU PLOMB DANS LES CONCENTRÉS DE PLOMB PAR TITRAGE À L'EDTA APRÈS SÉPARATION PAR PRÉCIPITATION SOUS FORME DE SULFATE

PRINCIPE

Le plomb est séparé sous forme de sulfate puis dosé par titrage à l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) en présence d'hexamine comme tampon et d'orange de xylénol comme indicateur interne (1) selon la réaction:

$$Pb^{+2} + H_2(C_{10}H_{12}O_8N_2)^{-2} \rightarrow Pb(C_{10}H_{12}O_8N_2)^{-2} + 2H^+.$$

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposée par les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et sulfurique. La solution est évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique et le sulfate de plomb résultant ainsi que les matières insolubles dans les acides sont séparées par filtration. Le précipité est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique-chlorure de sodium diluée et le plomb est titré par la solution d'EDTA. Le plomb résiduel dans le filtrat est dosé par absorption atomique.

INTERFÉRENCES

Cette méthode donne lieu à une erreur positive car les sulfates et les produits d'hydrolyse de divers éléments (par exemple, calcium, strontium, bismuth, antimoine, argent, cuivre, zinc, cobalt, manganèse, nickel, mercure, cadmium et indium) sont en partie retenus dans le précipité de sulfate de plomb. Ces éléments sont ensuite titrés par l'EDTA dans les conditions appliquées pour le titrage du plomb (2,4). Cette méthode n'est donc pas recommandée pour l'analyse des échantillons qui contiennent de petites quantités de plomb en raison de l'erreur positive plus importante qu'entraîne la présence de grandes quantités d'éléments étrangers de la matrice. On évite l'interférence due à de petites quantités de fer (III), d'aluminium, de zirconium et probablement d'étain qui sont retenus dans le précipité en les complexant par l'acide fluoborique avant le titrage du plomb (1).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant 30 % environ ou plus de plomb.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'EDTA 0,05 M. Dissoudre 18,6125 g du sel disodique d'acide éthylènediaminetétracétique dihydraté dans de l'eau et diluer la solution à 1 litre. Conserver cette solution dans un flacon en plastique.

SOLUTION ÉTALON DE PLOMB à 20 mg/mL. Dissoudre 2,0000 g de plomb métallique pur dans 50 mL d'acide nitrique concentré et diluer la solution à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'INDICATEUR ORANGE DE XYLÉNOL à 0,2 % *m/V*. Conserver la solution dans un flacon compte-gouttes.

SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE-CHLORURE DE SODIUM. Ajouter 100 mL d'acide chlorhydrique concentré à 900 mL d'eau, puis chauffer la solution et ajouter du chlorure de sodium jusqu'à saturation de la solution.

SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE à 2,5 % *m/V*. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE-SULFATE DE SODIUM à respectivement 0,5 % *V/V* et 1 % *m/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION D'EDTA

Transvaser une partie aliquote de 10-20 mL de la solution étalon de plomb (Remarque 1) dans un bécher de 400 mL, ajouter 15 mL d'acide sulfurique à 50 % et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour éliminer l'acide nitrique. Refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution à sec pour enlever l'acide sulfurique. Ajouter 50 mL de solution d'acide chlorhydrique-chlorure de sodium, chauffer la solution jusqu'au point d'ébullition et la faire bouillir à feu doux pendant 3-5 min pour s'assurer de la dissolution

complète du sulfate de plomb, puis la refroidir à la température ambiante. Ajouter trois gouttes d'acide fluoborique concentré, 2 mL de solution d'acide ascorbique à 2,5 %, six gouttes de solution d'indicateur orange de xylénol à 0,2 % et mélanger bien la solution après chaque addition. Ajouter des portions d'environ 1 g d'hexamine (nexaméthylènetétramine) (Remarque 2) jusqu'à ce que la solution devienne rouge pourpre, puis titrer la solution résultante avec la solution étalon d'EDTA et ajouter de l'hexamine au fur et à mesure que la couleur s'estompe. Près du point de virage, ajouter 2 g d'hexamine en excès et poursuivre le titrage jusqu'à un virage au jaune pur (Remarque 3). Calculer la molarité et l'équivalent en plomb (mg/mL) de la solution d'EDTA (1 mL de solution d'EDTA 0,05 M ≡ 10,36 mg de plomb).

MODE OPÉRATOIRE

Placer 0,5-1 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à environ 400 mg de plomb dans un bécher en Téflon de 400 mL et ajouter 15 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher avec un couvercle en Téflon et chauffer le mélange à feu doux pendant 5-10 min, puis ajouter des portions de 10 mL d'eau et d'acide nitrique concentré et 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et chauffer pendant environ 30 min. Ajouter 10 mL de plus d'acide nitrique concentré et 3 mL d'acide fluorhydrique concentré, chauffer la solution pendant 20-30 min, puis enlever le couvercle, ajouter 15 mL d'acide sulfurique à 50 % et évaporer avec précaution la solution aux fumées d'annydride sulfurique (Remarques 4 et 5). Refroidir la solution et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Évaporer la solution une nouvelle fois aux fumées d'annydride sulfurique puis répéter l'étape de lavage et évaporer la solution à 3 mL environ pour s'assurer de l'élimination complète des acides nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique (Remarque 6).

Ajouter 150 mL d'eau et 3 ou 4 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 % dans le bécher et bouillir la solution vigoureusement pendant 10-15 min pour détruire l'excès de peroxyde et pour dissoudre les sels solubles. Ajouter environ 1/8 de pastille de pulpe à filtrage et refroidir la solution dans un bain de glace pendant 45 min, puis filtrer (papier Whatman n° 42) la solution dans un bécher en pyrex de 400 mL. Laver le bécher (Remarque 7) et le papier ainsi que le précipité deux fois chacun avec une solution d'acide sulfurique à 0,5 %-sulfate de sodium à 1 %, puis laver le bécher et le précipité une fois chacun avec de l'eau froide. Mettre le filtrat de coté. À l'aide d'un jet d'eau, transposer le précipité et toutes les matières insolubles dans les acides dans le bécher initial, macérer le papier et l'ajouter dans le bécher. Enlever la petite quantité de précipité adhérant au rebord de l'entonnoir avec un petit morceau de papier filtre humide et l'ajouter dans le bécher contenant le sulfate de plomb. Ajouter 50 mL de solution d'acide chlorhydrique-chlorure de sodium et bouillir la solution à feu doux pendant 3-5 min pour dissoudre le sulfate de plomb, puis refroidir la solution à la température ambiante et procéder au titrage du plomb comme décrit ci-dessus.

MODE DE RÉCUPÉRATION DU PLOMB DU FILTRAT

Évaporer le filtrat et les solutions de lavage à sec pour éliminer l'acide sulfurique, puis ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré et 25 mL d'eau et chauffer pour dissoudre les sels solubles. Diluer la solution à environ 150 mL avec de l'eau et procéder à la séparation du plomb résiduel sous forme de carbonate et à son dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique comme décrit dans la méthode volumétrique au chromate de dosage du plomb (p. 513). Ajouter le résultat obtenu à celui que donne le titrage.

REMARQUES

1. La séparation du plomb sous forme de sulfate à partir d'un milieu d'acide sulfurique dilué n'est pas vraiment quantitative. Les données que l'on possède sur la solubilité d'équilibre du sulfate de plomb dans les solutions d'acide sulfurique indiquent que 0,5 mg environ de plomb par masse de 100 mg dans l'échantillon reste dans le filtrat lorsque le sulfate de plomb est précipité à partir d'un milieu d'acide sulfurique d'environ 5 % (5,6). Dans la méthode décrite, il reste jusqu'à 0,9 mg

environ dans le filtrat après la séparation du sulfate de plomb. Étant donné que cette perte de plomb n'est pas constante, il n'est pas recommandé d'étalonner la solution de titrage (pour éliminer les pertes de solubilité) en utilisant à peu près la même quantité de plomb pur que celle qui est présente dans l'échantillon, si l'on veut obtenir des résultats précis. La précision sera meilleure si la solution de titrage est étalonnée directement par rapport au plomb pur et si le plomb résiduel qui demeure dans le filtrat est récupéré et dosé par absorption atomique comme décrit dans la méthode recommandée (2).

2. On ajoute l'hexamine pour ajuster le pH de la solution. Il est nécessaire d'ajouter ce réactif en portions d'environ 1 g. L'addition d'un excès doit être évitée car cela amènerait la solution à tourner au pourpre et augmenterait le pH à une valeur plus élevée que celle qui est nécessaire (1).
3. Une portion de 20 mL de la solution de plomb (c'est-à-dire 400 mg) nécessite 38,61 mL de solution d'EDTA 0,05 M.
4. Si l'échantillon contient une quantité appréciable d'étain ou d'antimoine, procéder de la façon suivante:

   Refroidir la solution, ajouter 10 mL d'eau et autant d'acide bromhydrique concentré, et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique (Remarque 5). Refroidir la solution et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Ajouter une autre portion de 10 mL d'acide bromhydrique et évaporer à nouveau la solution aux fumées d'anhydride sulfurique, puis procéder comme décrit.

   L'arsenic est aussi volatilisé sous forme de bromure par cette méthode.
5. Si l'échantillon contient du bismuth, la solution doit être évaporée aux fumées environ 250°C ou moins pour minimiser la co-précipitation du bismuth par le sulfate de plomb. Le bismuth est fortement co-précipité si la solution est chauffée au cours du dégagement de fumées à des températures élevées (par exemple 350-400°C), ce qui donnerait un résultat élevé pour le plomb(2,4,7).
6. Si la solution de titrage est étalonnée par rapport au plomb pur qui est amené par le mode opératoire entier (Remarque 1), on peut obtenir un résultat erroné pour le plomb si l'excès d'acides nitrique et chlorhydrique n'est pas complètement éliminé de la solution (8).
7. Il n'est pas nécessaire de transférer le précipité quantitativement sur le papier filtre.

CALCULS

Molarité de la solution d'EDTA (M_{EDTA})

$$= \frac{\text{masse du plomb de la partie aliquote prise (g)}}{0{,}2072 \times V}$$

où:

V = volume (mL) de la solution d'EDTA nécessaire pour le plomb

Équivalent en plomb (mg/mL) de la solution d'EDTA (Pb_{EQ})

$$= M_{EDTA} \times 207{,}2$$

ou

$$= \frac{\text{masse de plomb dans la partie aliquote prise (g)}}{V}$$

où:

V est indentique à la valeur ci-dessus

$$\% \text{ Pb} = \frac{(V_S \times Pb_{EQ}) + \text{Pb(mg) par SAA}}{\text{masse de l'échantillon (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de la solution d'EDTA nécessaire pour la solution échantillon

SAA = spectrophotométrie d'absorption atomique.

RÉFÉRENCES

1. American Society for Testing and Materials. "Lead in ores, concentrates and related materials"; tentative method E-16; 1973.

2. Donaldson, E.M. "An evaluation of four titrimetric methods for the determination of lead in ores; Talanta 23:163-171; 1976.

3. Korbl, J. et Pribil, R. "Xylenol orange: new indicator for the EDTA titration"; Chemist-Analyst 45:102-103; 1956.

4. Koltnoff, I.M. et Elving, P.J. "Treaties on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 6:155-156; 1964.

5. Craig, D.N. et Vinal, G.W. "Solubility of lead sulfate in solutions of sulfuric acid, determined by dithizone with photronic cell"; J Res Natl Bur Stand 22:55-70: 1939.

6. Référence 4 ci-dessus, p. 153.

7. Référence 4 ci-dessus, p. 111.

8. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis (6th ed); New York, Van Nostrand, 1:557; 1962.

DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LES MINERAIS DE FER ET DE MANGANÈSE ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE AVEC LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

PRINCIPE

La présente méthode (1,2) est basée sur celle de Lingane et Karplus (3) et suppose l'oxydation du manganèse (II) en manganèse trivalent par le permanganate de potassium dans un milieu faiblement acide (pH 6,5). Le manganèse est dosé par titrage potentiométrique en présence d'ion pyrophosphate (0,2-0,3 M) qui forme un complexe stable, de coloration intense violet-rouge avec le manganèse (III) produit suivant la réaction:

$$4Mn^{+2} + MnO_4^- + 8H^+ + 15H_2P_2O_7^{-2} \rightarrow 5Mn(H_2P_2O_7)_3^{-3} + 4H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

La prise est décomposée par les acides chlorhydrique, nitrique, et perchlorique et la solution est évaporée aux fumées d'acide perchlorique. La matière insoluble dans les acides est séparée par filtration et calcinée. La silice est ensuite séparée du résidu par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium. Le résidu obtenu est fondu avec du carbonate de sodium, le produit fondu est dissous dans le filtrat initial et le chrome, s'il y a lieu, est éliminé par volatilisation sous forme de chlorure de chromyle. Le manganèse de la solution obtenue est en dernier lieu titré avec une solution de permanganate de potassium.

INTERFÉRENCES

La plupart des éléments ou substances qui interfèrent dans cette méthode en oxydant le manganèse (II) (le chlore et le chrome (VI) par exemple), ou en réduisant l'ion permanganate (les oxydes d'azote, le fer (II), le vanadium (IV) et le cérium (III) par exemple (3,5) sont éliminés ou oxydés durant la décomposition de la prise par évaporation de la solution avec de l'acide perchlorique. On évite l'interférence due au chrome (VI) en le volatilisant sous forme de chlorure de chromyle à partir d'un milieu d'acides chlorhydrique et perchlorique. Le vanadium (V) et le cérium (IV) contenus dans la prise ou formés au cours de la décomposition, oxydent partiellement le manganèse (II) en manganèse trivalent. Cependant, de grandes quantités de ces ions (approximativement 50 à 60 fois la teneur en manganèse) n'interfèrent pas dans le dosage du manganèse parce que le vanadium (IV) et le cérium (III) obtenus sont ensuite oxydés de nouveau par le permanganate de potassium durant le titrage (4,5).

D'importantes quantités de chlorures, de sulfates, de nitrates, de chlorates, de perchlorates, d'arséniates, de fer (III), de cobalt, de nickel, de cuivre, de zinc, de cadmium, d'aluminium, de magnésium, d'étain, d'antimoine, de plomb, de chrome (III), de molybdène (VI), de tungstène (VI) et d'uranium (VI) n'interfèrent pas (3,5).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux minerais de manganèse et de fer et leurs produits de traitement contenant respectivement environ 0,8 et 0,4 % de manganèse.

APPAREILLAGE

INSTRUMENT DE TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE DU MANGANÈSE. Illustré à la figure 1 de la méthode de dosage potentiométrique du chrome par le sulfate ferreux ammoniacal.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE PERMANGANATE DE POTASSIUM 0,1 N (0,02 M). Préparer selon la méthode de dosage volumétrique du calcium à l'oxalate-permanganate (p. 424).

PEROXYDE D'HYDROGÈNE à 3 % *m/v*. Diluer 10 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % à 100 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 20 % *m/V*. Utiliser une solution fraîchement préparée (Remarque 1).

SOLUTION SATURÉE DE PYROPHOSPHATE DE SODIUM (Remarque 2).

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 % et 10 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM

Étalonner la solution par rapport à l'oxalate de sodium pur tel que décrit dans la méthode de dosage volumétrique du calcium à l'oxalate-permanganate (p.424). Corriger le résultat obtenu en retranchant celui d'un essai à blanc réalisé parallèlement. Déterminer la normalité de la solution de permanganate de potassium et calculer l'équivalent en manganèse (mg/mL) (1 mL de solution de permanganate de potassium 0,1 N ≡ 4,395 mg de manganèse) (Remarque 3).

On peut également étalonner la solution de permanganate de potassium par rapport à un échantillon de minerai de manganèse de teneur connue en traitant l'échantillon d'après le mode opératoire décrit. L'équivalent en manganèse peut être alors déterminé par calcul direct.

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, on effectue un essai à blanc parallèlement à l'analyse des prises.

Minerais de manganèse et leurs produits de traitement

Placer 0,2-0,5 g d'échantillon pulvérisé, contenant jusqu'à 200 mg de manganèse environ dans un bécher de 250 mL et ajouter des volumes de 10 mL d'acides chlorhydrique et nitrique et 15 mL d'acide perchlorique concentrés. Couvrir le bécher, chauffer à feu doux jusqu'à la décomposition complète de la matière soluble dans les acides puis évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique et laisser fumer pendant 10 minutes environ (Remarque 4). Refroidir la solution, ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles (Remarque 5). Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 42) dans un bécher de 600 mL, verser complètement le résidu sur le papier filtre. Laver le papier et le résidu avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 10 %, puis laver bien avec de l'eau chaude pour éliminer les perchlorates.

Placer le papier et son contenu dans un creuset de 30 mL en platine, brûler le papier à faible température et calciner à environ 800°C. Refroidir le creuset et ajouter des volumes de 1 mL d'acide nitrique concentré et d'acide sulfurique à 50 % et 5 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pour décomposer le résidu, puis évaporer la solution à sec pour éliminer la silice et l'excès d'acide sulfurique. Faire fondre le résidu avec 1-2 g de carbonate de sodium, laisser refroidir le produit fondu, puis placer le creuset et son contenu dans le bécher renfermant le filtrat initial et ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré par petites fractions. À la fin de la dissolution du produit fondu, enlever le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau chaude et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique.

Couvrir le bécher et, en présence de chrome, ajouter de l'acide chlorhydrique concentré par petites fractions et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique après l'addition de chaque fraction jusqu'à ce que cesse le dégagement des fumées de chlorure de chromyle (c'est-à-dire des vapeurs orange). Évaporer la solution restante à 2-3 mL, ou jusqu'au début de la cristallisation des sels de sodium. Refroidir, ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique à 50 % et 1 mL de peroxyde d'hydrogène à 3 %, faire bouillir la solution pendant 4-5 minutes pour chasser le peroxyde d'hydrogène. Ajouter 250-300 mL d'une solution froide, saturée de pyrophosphate de sodium, puis à l'aide d'un pH mètre, régler le pH de la solution obtenue à 6,5 (Remarque 6) avec une solution d'hydroxyde de sodium à 20 %, et d'acide chlorhydrique concentré, si nécessaire (Remarque 7). Refroidir à solution à 10-20°C et procéder au titrage potentiométrique du manganèse (Remarque 8) avec la solution de permanganate de potassium 0,1 N. Corriger le résultat obtenu par la prise en retranchant celui de l'essai à blanc.

Minerais de fer et leurs produits de traitement

Placer 1 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 250 mL et ajouter 30 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher et chauffer à feu doux, sans faire bouillir, jusqu'à la décomposition complète des matières solubles dans les acides. Ajouter 10 mL d'acide nitrique et 15 mL d'acide perchlorique concentrés et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Laisser fumer pendant 10 minutes environ, puis procéder à la filtration, à la décomposition du résidu, à la volatilisation du chrome, s'il y a lieu, et au titrage du manganèse tel que décrit précédemment.

REMARQUES

1. La solution d'hydroxyde de sodium employée devrait être exempte de substances réductrices; leur présence est indiquée si une couleur verte apparaît, indiquant la réduction de l'ion permanganate en ion manganate, après l'addition d'une goutte de solution de permanganate de potassium 0,1 N à 10 mL de la solution d'hydroxyde de sodium (3).
2. Puisque l'ion pyrophosphate s'hydrolyse lentement dans des solution neutres froides, on ne devrait pas utiliser les solutions de pyrophosphate de sodium préparées depuis plus de 2-3 semaines. Certains lots de réactif contiennent des impuretés qui faussent les potentiels lus; les essais réalisés avec les blancs de ces réactifs donnent des résultats élevés. Tout nouveau lot de réactif devrait être vérifié en l'employant pour le titrage d'une quantité connue de manganèse; on ne devrait employer que des réactifs qui donnent rapidement des potentiels stables (3).
3. La concentration apparente (c'est-à-dire 0,1 N) de la solution de permanganate de potassium employée est basée sur le changement habituel de valence de +7 à +2 du manganèse en solution acide. Bien que cette concentration s'applique dans le titrage de l'oxalate de sodium selon la réaction:

$$\overset{(+7)}{2KMnO_4} + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow \overset{(+2)}{K_2SO_4 + 2MnSO_4} + 5Na_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2\uparrow,$$

la normalité réelle de la solution pour la réaction qui se produit dans cette analyse est 0,08 (c'est-à-dire 4/5 x 0,1) parce que le manganèse (VII) est réduit en manganèse (III), soit une variation de valence 4 au lieu de 5, au cours de l'oxydation du manganèse dans la prise de l'état bivalent à l'état trivalent. Par conséquent, l'équivalent en manganèse de la solution de permanganate de potassium employée = 0,1 x 4/5 x 54,94 mg de manganèse par litre.

4. Il faut que le dégagement des fumées d'acide perchlorique soit considérable pour garantir une oxydation complète des différents constituants de la prise, en particulier du vanadium.
5. Si une partie du manganèse précipite sous forme de bioxyde de manganèse, ajouter à ce stade 2-3 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 3 % pour dissoudre le bioxyde brun, puis faire bouillir la solution pendant environ 4 à 5 minutes, pour éliminer l'excès de peroxyde d'hydrogène.
6. Bien que le titrage puisse être réalisé avec succès avec un pH compris entre 1 et 8 environ, le changement de potentiel au point d'équivalence est maximal lorsque le pH de la solution se situe entre 6 et 7. À un pH inférieur à 6, la grandeur du changement de potentiel est bien diminués. À un pH supérieur à 8, on n'observe aucun changement au point correspondant au passage du manganèse à l'état trivalent, car le complexe de manganèse (III) pyrophosphaté est instable et se dissocie en bioxyde de manganèse hydraté et manganèse (II) (3).
7. À ce stage, la solution doit être limpide et incolore. Si on note une couleur rose due à l'ion permanganate, on devrait jeter la solution et recommencer l'analyse. S'il se forme un précipité blanc (c'est-à-dire du pyrophosphate manganèse), clarifier la solution, tout en maintenant le pH à 6,5, en ajoutant une quantité supplémentaire de solution de pyrophosphate de sodium.

8. Avec des solutions de manganèse relativement pures, et une concentration en pyrophosphate de sodium de 0,2-0,3 M, à un pH de 6 à 7, le potentiel du point d'équivalence est approximativement de +0,47 volt par rapport à l'électrode au calomel saturé. On observe une valeur légèrement inférieure en présence de grandes quantités d'autres ions métalliques. L'importance du changement de potentiel au point équivalent (c'est-à-dire la valeur maximale de $\Delta E/\Delta V$) se situe entre 100 et 200 millivolts pour 0,1 mL de solution de permanganate de potassium (3).

CALCULS

L'équivalent en manganèse (mg/mL) de la solution de permanganate de potassium (Mn_{EQ})

$$= N \times \frac{4}{5} \times 54{,}94$$

où:

N = normalité de la solution de permanganate de potassium

$$\% \text{ Mn} \frac{(V_S - V_B) \times Mn_{EQ}}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de la solution de permanganate de potassium nécessaire au titrage de la prise

V_B = volume (mL) de la solution de permanganate de potassium nécessaire au titrage de blanc

% MnO = 1,291 x % Mn.

AUTRES APPLICATIONS

Avec des modifications du mode de décomposition, cette méthode peut être utilisée pour le dosage du manganèse dans le ferromanganèse, le silicomanganèse, le spiegel, la fonte, l'acier et le bronze (3).

RÉFÉRENCES

1. American Society for Testing and Materials. "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E248-68; 748-750; 1971.

2. Référence 1 ci-dessus, E314-71; pp. 804-807.

3. Lingane, J.J. et Karplus, R. "New method for determination of manganese"; Ind Eng Chem Anal Ed 18: 191-194; 1946.

4. Goffart, G., Michel, G. et Pitance, Th. "Practical method for the amperometric determination of manganese"; Anal Chim Acta 1:393-407; 1947.

5. Kolthof, I.M. et Jacobsen, E. "Voltammetry and amperometric titration at the rotated platinum electrode of manganese (II), (III) et (VII) in pyrophosphate medium"; Microchem J 1:3-16; 1957.

DOSAGE DU MOLYBDÈNE DANS LES MINERAIS DE MOLYBDÈNE ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR TITRAGE AVEC LE PERMANGANATE DE POTASSIUM APRÈS RÉDUCTION DANS UN RÉDUCTEUR DE JONES

PRINCIPE

La présente méthode consiste à séparer le molybdène de certains éléments de matrice par précipitation de ces-derniers sous forme d'oxydes hydratés et sulfures, et, si nécessaire, par précipitation du molybdène sous forme de trisulfure. Le molybdène est ensuite réduit à l'état trivalent dans un milieu d'acide sulfurique à environ 1 M, en faisant passer la solution à travers une colonne de zinc amalgamé. Le composé réduit qui peut s'oxyder à l'air est recueilli en atmosphère d'azote dans une solution contenant un excès de sulfate de fer. Le molybdène est dosé par titrage du fer (II) et du molybdène (V) obtenus (formés durant la réaction du molybdène (III) avec le sulfate ferrique) par le permanganate de potassium (1,3).

Les réactions correspondantes sont les suivantes:

$$2MoO_4^{-2} + 3Zn + 16H^+ \rightarrow 2Mo^{+3} + 3Zn^+ + 8H_2O$$

$$Mo^{+3} + 2Fe^{+3} \rightarrow Mo^{+5} + 2Fe^{+2}$$

$$5Mo^{+5} + 10Fe^{+2} + 24H^+ + 3MnO_4^- \rightarrow 5Mo^{+6} + 10Fe^{+3} + 3Mn^{+2} + 12H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

Les minerais et leurs produits de traitement sont décomposés par les acides nitrique et sulfurique, et la solution est évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique. La matière insoluble dans les acides est séparée par filtration et calcinée, puis la silice est éliminée par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium. Le résidu restant est fondu avec du carbonate de sodium et le produit fondu est dissous dans le filtrat initial. Le fer et autres éléments interférents sont précipités trois fois sous forme d'oxydes hydratés par l'hydroxyde d'ammonium et séparés du molybdène par filtration. En l'absence de tungstène, de nickel et de vanadium, les filtrats combinés sont acidifiés et, le cuivre, s'il y en a, est en dernier lieu réduit au métal par du zinc métallique et séparé du molybdène par filtration. Le molybdène dans le filtrat est réduit et dosé comme décrit ci-dessus.

En présence de tungstène, de nickel ou de vanadium, la plupart du nickel est séparée par précipitation sous forme de sulfure, par le sulfure d'ammonium, dans le mélange de filtrats ammoniacaux obtenus après la séparation du fer et d'autres éléments. Le molybdène est ensuite précipité sous la forme de trisulfure dans un milieu acide tartrique-acide sulfurique et séparé du vanadium, du tungstène et du nickel résiduel par filtration. Le molybdène résiduel contenu dans le filtrat est récupéré, les précipités sont combinés et dissous, et le molybène est dosé tel que décrit précédemment.

Les minerais de wulfénite et leurs produits du traitement sont décomposés de la façon décrit précédemment et l'arsenic est séparé du molybdène par volatilisation sous forme de trichlorure. Le sulfate de plomb et la matière insoluble dans les acides sont séparés par filtration et le résidu est digéré dans une solution légèrement ammoniacale d'acétate d'ammonium pour dissoudre le sulfate de plomb. Le résidu restant est calciné et traité comme décrit ci-dessus.

Le fer, d'autres éléments, ainsi que le nickel sont séparés du molybdène comme décrit ci-dessus et le molybdène est ensuite séparé du tungstène et du vanadium et dosé tel que décrit précédemment.

INTERFÉRENCES

Le fer, le chrome, le titane, l'uranium, le vanadium, le niobium et le tungstène interfèrent dans le dosage du molybdène parce qu'ils sont également réduits à une valence inférieure par le zinc amalgamé et réagissent ensuite soit avec le sulfate ferrique utilisé pour recueillir le molybdène (III), soit avec le permanganate de potassium

employé comme solution de titrage (3-5). Le cuivre, le nickel, l'arsenic, l'antimoine et l'étain sont réduits à l'état élémentaire et contaminent le réducteur (4-5). L'acide nitrique est réduit en hydroxylamine qui est oxydée par la solution de titrage (4). La présence de substances organiques entraîne des résultats élevés dans le dosage du molybdène parce qu'elles sont oxydées par la solution de titrage (3).

On élimine l'interférence due au fer, au chrome, au titane, à l'uranium, au niobium, à l'antimoine et à l'étain en séparant ces éléments de divers autres (le zirconium, l'aluminium, le beryllium, le bismuth, le tantale, le sélénium et le tellure par exemple) du molybdène, par précipitation sous forme d'oxydes hydratés avec l'hydroxyde d'ammonium. On évite l'interférence due à l'arsenic (jusqu'à 10 mg environ) en le séparant par occlusion dans l'oxyde ferrique hydraté (1-3). On élimine l'interférence due aux fortes quantités d'arsenic en les volatilisant sous forme de trichlorure dans un milieu d'acides sulfurique et chlornydrique (3). On sépare le cuivre du molybdène en le réduisant en métal par le zinc métallique.

Une certaine quantité de nickel (et de platine, de zinc, de cobalt et de cadmium) est séparée du molybdène par précipitation sous forme de sulfure avec le sulfure d'ammonium. On sépare le molybdène du tungstène, du vanadium et du nickel résiduel en le précipitant sous forme de trisulfure dans un milieu d'acide tartrique-acide sulfurique dilué (1-3).

Le plomb, présent dans les minerais de wulfénite et leurs produits de traitement, interfère en formant un molybdate de plomb insoluble au cours de la séparation du fer et d'autres éléments par l'nydroxyde d'ammonium. Il est séparé du molybdène sous forme de sulfate de plomb, avant la séparation par l'nydroxyde d'ammonium. On sépare ensuite le sulfate de plomb du résidu insoluble contenant du molybdène en traitant le résidu par digestion dans une solution d'acétate d'ammonium (1-3).

On élimine l'interférence due aux substances carbonées, introduites par le papier filtre, en les oxydant par l'acide nitrique ou par le permanganate de potassium avant la réduction du molybdène. L'acide nitrique est chassé par évaporation jusqu'aux fumées d'anhydride sulfurique. Le platine, introduit en faibles quantités au cours des fusions de la matière insoluble dans les acides dans les récipients en platine, est réduit à l'état métallique dans la partie supérieure de la colonne du réducteur et n'interfère pas (4-5).

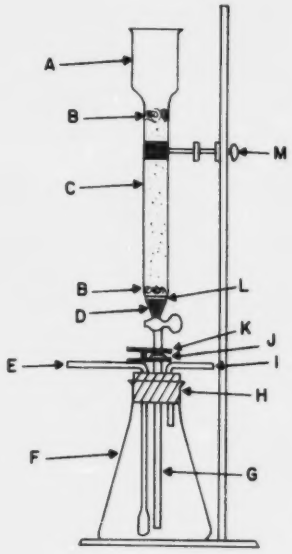

Fig. 1 - Appareil (réducteur de Jones) pour la réduction du molybdène

A - Réservoir (capacité d'environ 150 mL)
B - Laine de verre
C - Colonne de zinc amalgamé (30 X 170 mm)
D - Billes de verre
E - Tube d'admission d'azote (dispersion de gaz)
F - Flacon de titrage (Erlenmeyer de 1 litre)
G - Tube du réducteur
H - Bouchon en caoutchouc
I - Tube de sortie d'azote
J - Joint sphérique
K - Pince
L - Disque en porcelaine perforé
M - Pince.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode convient à l'analyse de prises de teneurs d'environ 0,5 ou plus de molybdène.

APPAREILLAGE

APPAREIL DE RÉDUCTION DU MOLYBDÈNE. Illustré à la figure 1.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE PERMANGANATE DE POTASSIUM, 0,1 N (0,02 M). Préparer tel que décrit dans la méthode de dosage volumétrique du calcium à l'oxalate-permanganate (p.424).

ZINC AMALGAMÉ. Placer environ 800 g de zinc métallique, de 10 mailles de dimension, de teneur en fer aussi faible que possible, dans un flacon d'un litre et ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique à 8 % pour couvrir le zinc. Laisser reposer le mélange pendant une minute environ, puis décanter l'acide (Remarque 1). Ajouter environ 400 mL d'une solution de chlorure mercurique à 2,5 % ($HgCl_2$), agiter le mélange pendant 2-3 minutes et séparer la solution d'avec le zinc par décantation. Laver à quelques reprises l'amalgame de mercure-zinc obtenu par décantation, avec l'acide sulfurique à 2 %, puis bien laver avec de l'eau. Utiliser l'amalgame lavé pour préparer la colonne du réducteur (fig. 1) (Remarques 2 et 3).

SOLUTION DE SULFATE FERRIQUE à 10 % *m/V*. Dissoudre 100 g de sulfate ferrique anhydre ou une quantité équivalente de réactif hydraté dans un litre d'une solution chaude d'acide sulfurique à 2 %. Refroidir la solution et oxyder tout fer ferreux présent en ajoutant goutte à goutte une solution de permanganate de potassium à 2,5 % jusqu'à l'apparition d'une coloration légèrement rose.

SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM, à 2,5 % *m/V*

SOLUTION D'ACIDE SULFUREUX. Eau saturée d'anhydride sulfureux.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 25 % et 15 % *V/V*.

SOLUTION D'ACÉTATE D'AMMONIUM (légèrement ammoniacale) à 32 % *m/V*. Mélanger 180 mL d'hydroxyde d'ammonium concentré à 200 mL d'eau et ajouter 120 mL d'acide acétique concentré.

ACIDE SULFURIQUE, à 50 %, 8 %, 6 %, 5 % et 2 % *V/V*.

GRANULES DE ZINC (20 mailles), de grande pureté (teneur en fer inférieure ou égale à 0,002 %).

SULFURE D'HYDROGÈNE GAZEUX (en cylindre)

SOLUTION DE LAVAGE À L'ACIDE TARTRIQUE ET AU SULFURE D'HYDROGÈNE. Dissoudre 20 g d'acide tartrique dans 1 litre d'acide sulfurique à 1 % et saturer la solution obtenue avec du sulfure d'nydrogène.

SOLUTION DE LAVAGE À L'ACÉTATE D'AMMONIUM à 5 % *m/V*.

SOLUTION DE LAVAGE AU TARTRATE D'AMMONIUM ET AU SULFURE D'AMMONIUM. Dissoudre 10 g de tartrate d'ammonium dans 1 litre d'nydroxyde d'ammonium à 1 % et saturer la solution obtenue avec du sulfure d'hydrogène.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM

Titrer la solution par rapport à l'oxalate de sodium pur tel que décrit dans la méthode de dosage volumétrique de calcium à l'oxalate-permanganate (p.424). Corriger le résultat obtenu en retranchant celui d'un essai à blanc amené par le mode opératoire entier. Déterminer la normalité de la solution de permanganate de potassium et calculer l'équivalent en molybdène (mg/mL) (1 mL d'une solution de permanganate de potassium 0,1 N = 3,198 mg de molybdène).

MODES OPÉRATOIRES

A - Minerais de molybdénite et leurs produits de traitement

a) En l'absence de tungstène, de nickel et de vanadium

Placer 0,5-4 g d'échantillon pulvérisé, contenant jusqu'à 300 mg de molybdène et 150 mg

de fer (Remarque 4) dans un bécher de 250 mL et selon la masse de la prise utilisée, ajouter 10 à 35 mL d'acide nitrique concentré. Ajouter 25 mL d'acide sulfurique à 50 %, couvrir le bécher, chauffer à feu doux jusqu'à la décomposition complète de la prise ou de la matière soluble dans les acides puis enlever le couvercle et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique (Remarque 5). Refroidir, rincer les parois du bécher à l'eau et évaporer de nouveau la solution aux fumées pour assurer l'élimination complète de l'acide nitrique. Refroidir, ajouter environ 50 mL d'eau et faire bouillir la solution pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 250 mL, et transférer complètement le résidu sur le papier filtre. Laver bien le papier et le résidu à l'eau chaude, puis 6 à 8 fois avec des fractions de 5 mL d'une solution chaude d'hydroxyde d'ammonium à 25 %, suivi d'un lavage à l'eau chaude.

Placer le papier et le résidu (Remarque 6) dans un creuset en porcelaine de 30 mL (Remarque 7), brûler le papier à basse température et calciner à 400-450°C (Remarque 8). Refroidir le creuset, transférer le résidu dans un creuset en platine de 30 mL, et ajouter 1 mL d'acide sulfurique à 50 % et 3-5 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pour décomposer le résidu, puis évaporer la solution à sec pour éliminer la silice et l'excès d'acide sulfurique. Faire fondre le résidu avec 1-2 g de carbonate de sodium, refroidir et placer le creuset et son contenu dans le bécher (couvert), contenant le filtrat initial. Laisser reposer la solution jusqu'à dissolution complète du produit fondu puis enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'eau chaude. Ajouter 0,5-1 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % pour réduire le chrome (VI) présent et faire bouillir la solution pendant environ 10 minutes pour chasser le gaz carbonique et l'excès de peroxyde d'hydrogène.

Refroidir la solution à la température ambiante, et si nécessaire, ajouter suffisamment de solution de sulfate ferrique à 10 % pour obtenir l'équivalent de 100-150 mg de fer environ (Remarque 9). Ajouter goutte à goutte avec précaution, de l'nydroxyde d'ammonium concentré jusqu'à ce que la solution soit presque neutre tout en gardant sa coloration jaune clair (Remarque 10). Porter la solution presqu'au point d'ébullition et tout en agitant vigoureusement, la verser lentement dans un deuxième bécher de 250 mL contenant 75 mL d'une solution chaude (presque bouillante) d'hydroxyde d'ammonium à 15 % (Remarque 11). Rincer le premier bécher avec de l'eau chaude, puis avec une faible quantité d'une solution chaude d'hydroxyde d'ammonium à 15 % et ajouter les solutions de lavage au second bécher. Faire bouillir la solution pendant 1 minute environ et laisser le précipité se déposer. Ajouter une faible quantité de pâte de papier, filtrer la solution (papier filtre Whatman N° 40) dans un bécher de 800 mL. Rincer bien le bécher, le papier, et le précipité à l'eau chaude.

Avec un jet d'eau chaude, transférer la plupart du précipité dans le premier bécher, et ajouter une quantité suffisante d'acide sulfurique à 50 % chaud pour dissoudre le précipité, puis ajouter 1-2 mL en excès. Ajouter goutte à goutte l'hydroxyde d'ammonium jusqu'à ce que la solution devienne presque neutre, puis précipiter de nouveau les oxydes hydratés tel que décrit précédemment, et, en utilisant le même papier filtre, filtrer la solution dans le bécher contenant le filtrat initial. Rincer le bécher, le papier, et le précipité à l'eau chaude. Dissoudre de nouveau le précipité tel que décrit précédemment, répéter la précipitation et la filtration, puis jeter le papier et le précipité.

Neutraliser les filtrats combinés avec de l'acide perchlorique concentré, ajouter 10 mL en excès et évaporer la solution à environ 100 mL. ajouter 60 mL d'acide nitrique concentré et 20 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et chauffer la solution à feu doux jusqu'à ce que cesse la réaction. Enlever le couvercle et évaporer la solution à environ 50 mL. Ajouter 30 mL d'acide nitrique concentré et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et chauffer de nouveau la solution jusqu'à la fin de la réaction. Enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau, et évaporer la solution à sec. Refroidir, ajouter 13 mL d'acide sulfurique

à 50 % et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels (Remarque 12). Refroidir la solution à la température ambiante, ajouter goutte à goutte la solution de permanganate de potassium à 2,5 % jusqu'à l'obtention d'une coloration rouge persistante et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Évaporer de nouveau la solution aux fumées pour assurer l'élimination complète de l'acide nitrique et refroidir à la température ambiante.

En l'absence de cuivre, ajouter environ 100 mL d'eau et, si nécessaire, une quantité suffisante d'acide sulfurique à 50 % de façon à obtenir l'équivalent d'environ 6 mL d'acide concentré et faire bouillir la solution pendant quelques minutes. Refroidir la solution à la température ambiante et ajouter goutte à goutte la solution de permanganate de potassium à 2,5 % jusqu'à ce que la solution devienne légèrement rose (Remarque 13).

Si le réducteur de Jones (fig. 1) n'a pas servi depuis un certain temps, le laver à cinq reprises avec des fractions d'environ 75 mL de solution tiède d'acide sulfurique à 5 % (40-50°C). Jeter les solutions de lavage (Remarques 14 et 15). Ajouter 35 mL d'une solution de sulfate ferrique à 10 % et 5 mL d'acide phosphorique concentré (Remarque 16) dans l'Erlenmeyer à titrage de 1 L, puis ajouter une quantité d'eau suffisante pour que l'extrémité du tube du réducteur G soit immergée sous la surface de la solution lorsque le flacon est fermé avec le bouchon de caoutchouc adapté au tube réducteur. Relier le flacon à la colonne du réducteur, par l'intermédiaire du joint sphérique J, et faire barboter de l'azote dans la solution pendant 2-3 minutes pour chasser l'air dissous. Maintenir l'arrivée d'azote (Remarque 17) et faire passer la solution de prise contenant le molybdène à travers le réducteur (Remarque 18). Rincer le bécher à trois reprises avec des fractions de 50 mL de solution froide d'acide sulfurique à 5 %, et faire passer les solutions de lavage dans le réducteur. Rincer le réducteur à deux reprises avec des fractions de 50 mL d'eau, puis fermer le robinet tout en laissant un peu d'eau de lavage au-dessus du zinc (Remarque 15). Détacher le réducteur, au joint à rotule, arrêter l'arrivée d'azote, enlever le bouchon du flacon et rincer l'intérieur et l'extérieur du tube du réducteur (G) et du tube d'admission d'azote (E) avec une faible quantité d'eau. Titrer immédiatement la solution obtenue avec la solution de permanganate de potassium 0,1 N jusqu'à l'obtention d'une faible coloration rose qui persiste pendant environ 30 secondes (Remarque 19). Préparer un blanc avec 100 mL d'acide sulfurique à 6 % et le traiter suivant le même mode opératoire et corriger le résultat obtenu pour la prise en retranchant celui de l'essai à blanc (Remarque 20).

En présence de cuivre, ajouter environ 60 mL d'eau à la solution obtenue après l'élimination des sels d'ammonium des filtrats combinés, puis ajouter suffisamment d'acide sulfurique à 50 % pour assurer la présence de l'équivalent à environ 8 mL d'acide concentré (Remarque 21) et faire bouillir la solution pendant quelques minutes. Ajouter 2 g de granulés de zinc à 20 mailles, et poursuivre l'ébullition de la solution jusqu'à la réduction de tout le cuivre présent à l'état métallique et à la dissolution de la plupart du zinc. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 30 de 9 cm) dans un bécher de 400 mL et rincer le bécher, le papier et le résidu avec de petites fractions d'eau chaude. Diluer le filtrat à 100 mL avec de l'eau et refroidir à la température ambiante. Ajouter goutte à goutte la solution de permanganate de potassium à 2,5 % jusqu'à ce que la solution devienne légèrement rose, puis procéder à la réduction et au titrage subséquent du molybdène tel que décrit précédemment. Préparer un blanc en dissolvant 2 g de granulés de zinc à 20 mailles dans 100 mL d'acide sulfurique à 8 % (Remarques 21 et 22) et le traiter selon le mode opératoire à partir de l'étape de réduction et corriger le résultat obtenu pour la prise en retranchant celui de l'essai à blanc.

b) En présence de tungstène, de nickel ou de vanadium

Après la séparation du fer, de l'arsenic, et d'autres éléments par précipitation sous forme d'oxydes hydratés avec l'hydroxyde d'ammonium telle que décrit précédemment, ajouter 3 g

d'acide tartrique (Remarque 23) au mélange de filtrats ammoniacaux contenant le molybdène, agiter pour dissoudre et, si nécessaire, chauffer doucement la solution. Faire passer le sulfure d'hydrogène dans la solution pendant 20-30 minutes (Remarque 24), puis filtrer (papier filtre Whatman n° 42) dans un bécher de 800 mL (Remarque 25) et rincer le papier et le précipité une quinzaine de fois avec une solution de lavage au tartrate d'ammonium et au sulfure d'ammonium. Jeter le papier et le précipité.

Chauffer doucement le filtrat, couvrir le bécher et en employant un papier tournesol, neutraliser avec précaution la solution avec de l'acide sulfurique à 50 %. Ajouter 20 mL en excès (Remarque 26) et porter la solution à ébullition. Laisser déposer le précipité de trisulfure de molybdène obtenu, puis filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 42) dans un second bécher de 800 mL. Laver le papier et le précipité une quinzaine de fois avec une solution de lavage à l'acide tartrique et au sulfure d'hydrogène. Placer le papier et le précipité dans un bécher de 400 mL.

Rincer le bécher qui contenait le précipité avec environ 20 mL d'acide nitrique concentré puis avec de l'eau chaude, ajouter les solutions de lavage au filtrat (Remarque 27). Ajouter 5 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer la solution obtenue aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré et 3 mL d'acide perchlorique concentré, couvrir le bécher, et évaporer de nouveau la solution aux fumées. Si nécessaire, poursuivre le traitement à l'acide nitrique et l'évaporation subséquente aux fumées jusqu'à la disparition de la coloration jaune ou noire due aux matières organiques (acide tartrique par exemple). Enlever le couvercle et évaporer la solution à environ 5 mL. Refroidir, ajouter de l'eau en quantité suffisante pour dissoudre les sels, puis ajouter 2 g d'acide tartrique, et neutraliser approximativement la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré. Ajouter 5 mL en excès et chauffer doucement la solution obtenue. Saturer la solution avec du sulfure d'hydrogène, puis neutraliser et acidifier avec de l'acide sulfurique à 50 %, tel que décrit précédemment, pour précipiter le molybdène résiduel. Laisser la solution reposer pendant au moins une heure à 40-60°C, filtrer, puis laver le précipité tel que décrit précédemment. Jeter le filtrat et placer le papier et le précipité dans un bécher qui contenait le précipité initial. Rincer le bécher qui contenait le précipité de molybdène résiduel avec environ 10 mL d'acide nitrique concentré, puis avec une faible quantité d'eau chaude. Ajouter les solutions de lavage au bécher contenant les précipités combinés et faire macérer complètement le papier filtre à l'aide d'une baguette de verre.

Couvrir le bécher contenant les précipités, ajouter 15 mL d'acides nitrique et perchlorique concentrés et bouillir le mélange pour décomposer le papier et le précipité. Évaporer la solution aux fumées intenses d'acide perchlorique, puis, si nécessaire poursuivre le traitement à l'acide nitrique et l'évaporation subséquente aux fumées jusqu'à disparition de la coloration jaune due aux substances carbonées. Refroidir la solution, enlever le couvercle et évaporer avec précaution sans cuire, la solution jusqu'à sec. Refroidir le bécher et rincer les parois avec une petite quantité d'eau. Ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 50 % et évaporer la solution jusqu'aux fumées denses d'anhydride sulfurique. Refroidir, ajouter 20 mL d'eau et chauffer doucement jusqu'à dissolution des sels. Ajouter goutte à goutte une solution 2,5 % de permanganate de potassium jusqu'à l'obtention d'une coloration rouge permanente et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir la solution à la température ambiante, puis selon l'absence ou la présence de cuivre, procéder au dosage du molybdène tel que décrit dans le mode opératoire A a).

B - Minerais de wulfénite et leurs produits de traitement

Décomposer 1-4 g d'échantillon pulvérisé, contenant jusqu'à 300 mg environ de molybdène et 150 mg de fer tel que décrit dans le mode opératoire A a). Après évaporation de la solution aux fumées d'anhydride sulfurique, refroidir la solution et éliminer l'arsenic par volatilisation sous

forme de trichlorure (Remarque 28) tel que décrit dans la Remarque 5. Rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour assurer l'élimination complète de l'acide nitrique. Refroidir, ajouter environ 50 mL d'eau et faire bouillir la solution pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 250 mL, et transférer complètement le résidu sur le papier filtre. Laver bien le papier et le résidu avec de l'acide sulfurique à 2 %.

Placer le papier et le résidu dans un bécher de 250 mL, faire macérer le papier à l'aide d'une baguette de verre et ajouter 50 mL d'une solution d'acétate d'ammonium à 32 %. Traiter le mélange par digestion à une température légèrement au point d'ébullition pendant 5 minutes environ, puis filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) et rincer bien le bécher, le papier et le résidu restant avec une solution chaude d'acétate d'ammonium à 5 %. Jeter le filtrat.

Placer le papier et le résidu dans un creuset en porcelaine de 30 mL, brûler le papier à basse température et calciner; décomposer et faire fondre le résidu obtenu tel que décrit dans le mode opératoire A a). Transférer le creuset et son contenu dans le bécher contenant le filtrat initial, laisser reposer la solution jusqu'à la dissolution complète du produit fondu, puis enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'eau chaude. Ajouter 0,5-1 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % pour réduire tout chrome (VI) présent et faire bouillir la solution pendant 10 minutes environ pour chasser le dioxyde de carbone et pour éliminer le peroxyde d'hydrogène en excès.

Refroidir la solution à la température ambiante, ajouter si nécessaire, suffisamment de solution de sulfate ferrique à 10 %, pour assurer la présence de l'équivalent à environ 100-150 mg de fer et procéder à la séparation du fer, de l'arsenic et d'autres éléments par l'hydroxyde d'ammonium tel que décrit dans le mode opératoire A a). Ajouter 3 g d'acide tartrique au mélange de filtrats ammoniacaux contenant le molybdène, agiter pour dissoudre et procéder à la séparation par le sulfure d'ammonium, la séparation du molybdène sous forme de trisulfure (Remarque 29) et au dosage subséquent du molybdène tel que décrit dans le mode opératoire A b).

REMARQUES

1. L'addition de l'acide chlorhydrique dilué au zinc métallique avant l'amalgation enlève une partie du fer de surface existant.
2. Pour préparer la colonne de réducteur, remplir le réducteur avec de l'eau, ajouter le zinc amalgamé par petites quantités jusqu'à ce que le tube soit rempli à la hauteur nécessaire, puis rincer la colonne avec 50 mL d'eau environ. Lorsque la colonne ne sert pas, elle devrait être recouverte d'un bécher retourné et le zinc couvert d'eau, pour empêcher la formation de sels basiques qui peuvent encrasser la colonne.
3. On devrait veiller à ce que la colonne ne contienne pas de bulles d'air, dont la présence donne lieu à des résultats faibles dans le dosage du molybdène, probablement à cause de la formation de peroxyde (4).
4. Les prises contenant plus de 150 mg de fer environ ne peuvent être convenablement analysées suivant cette méthode en raison du volume excessif du précipité d'oxyde de fer hydraté (III) obtenu durant la séparation ultérieure par l'hydroxyde d'ammonium.
5. Si la prise renferme plus de 10 mg d'arsenic environ, la plupart de cet élément devrait être à ce stade éliminée (Remarque 9) par volatilisation sous forme de trichlorure de la façon suivante (3).

   Couvrir le bécher, ajouter 20 mL de la solution d'acide sulfureux pour réduire l'arsenic et évaporer la solution à environ 10 mL. Enlever le couvercle, ajouter 10 mL de la solution d'acide sulfureux et 50 mL d'acide chlorhydrique concentré et évaporer la solution à 10-20 mL. Ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré pour oxyder de nouveau le molybdène, évaporer la solution jusqu'à la formation de fumées denses d'anhydride sulfurique, puis procéder tel que décrit.

6. Pour les minerais et concentrés à fortes teneurs en molybdène, de faibles quantités de résidus siliceux insolubles dans les acides sont ordinairement exemptes de molybdène, après lavage avec de l'hydroxyde d'ammonium à 25 %, et peuvent généralement être jetées (1). On ne devrait pas jeter les grandes quantités de résidus.
7. Les résidus contenant des sulfates, des sulfures et d'autres sels d'éléments facilement réductibles (plomb, argent, mercure, bismuth, antimoine et étain par exemple) ne devraient pas être calcinés dans des creusets en platine. Ces éléments peuvent être réduits à l'état métallique par le carbone du papier filtre, ou par les gaz réducteurs de la flamme; ils formeront par la suite un alliage avec le métal du creuset, et le contamineront.
8. Il peut se produire une perte de molybdène par volatilisation sous forme de trioxyde si la température de calcination est plus élevée.
9. L'arsenic (Remarque 5) n'est pas complètement éliminé par volatilisation sous forme de trichlorure en présence de molybdène. Par conséquent, pour éliminer l'arsenic présent dans la prise ou subsistant après la volatilisation sous forme de trichlorure, il faut qu'à ce stage la solution renferme une quantité suffisante de fer (III) pour éliminer l'arsenic par occlusion dans l'oxyde ferrique hydraté, au cours de la séparation subséquente par l'hydroxyde d'ammonium. Environ 100-150 mg de fer (III) (c'est-à-dire 4-5 mL de solution de sulfate ferrique à 10 %) suffisent pour séparer jusqu'à 10 mg environ d'arsenic (1).
10. On devrait éviter d'ajouter une quantité d'hydroxyde d'ammonium suffisante pour provoquer la formation d'une coloration ambrée ou rouge dans la solution (1-3).
11. Une plus grande quantité de molybdène est retenue dans le précipité d'oxyde ferrique hydraté si la précipitation du fer est réalisée d'après la technique inverse habituelle où l'on ajoute lentement l'hydroxyde d'ammonium à une solution acide (3).
12. À ce stade, une solution ambrée ou jaune foncée indique la présence de vanadium. Une coloration verte révèle la présence de cuivre ou de nickel, alors que celle du tungstène se traduit par la formation de trioxyde de tungstène hydraté insoluble, de coloration jaune. Si la coloration est verte, et en l'absence de nickel, de tungstène et de vanadium, éliminer l'acide nitrique tel que décrit et procéder à la réduction du cuivre et au dosage du molybdène, tel qu'indiqué. En présence de nickel, de vanadium ou de tungstène, évaporer la solution à environ 3 mL, refroidir et ajouter environ 500 mL d'eau. Neutraliser la solution de façon approximative avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré, ajouter 25-30 mL en excès, puis ajouter 3 g d'acide tartrique et procéder à la séparation par le sulfure d'ammonium et au dosage subséquent du molybdène tel que décrit dans le mode opératoire A b).
13. À ce stade l'addition d'un léger excès de solution de permanganate de potassium permet de s'assurer que toute matière carbonée éventuellement présente encore est détruite avant le passage de la solution à travers le réducteur de Jones (3).
14. Dans des conditions normales, quand on doit faire passer une série de solutions de prise dans le réducteur, 2-3 lavages avec des fractions de 75 mL d'acide sulfurique à 5 % suffisent avant chaque réduction subséquente.
15. Pour éviter que de l'air ne soit aspiré dans le réducteur (Remarque 3) le niveau du liquide dans la colonne ne doit pas descendre en-dessous de celui de la surface du zinc durant la réduction et le lavage.
16. L'acide phosphorique forme un complexe incolore avec le fer (III) qui facilite la détection du point final.
17. La présence d'une atmosphère azotée dans le récipient collecteur durant la réduction empêche l'oxydation par l'air du fer (II) et du molybdène (V) obtenus.
18. La solution du molybdène est verte (c'est-à-dire molybdène (III)) quand elle passe par

la partie inférieure de la colonne du réducteur, mais elle vire au rouge vif (c'est-à-dire molybdène (V)) au contact du phosphate ferrique (Remarque 16) dans le récipient collecteur.

19. La solution réduite peut également être titrée à l'aide d'une solution étalon de sulfate cérique ou de bichromate de potassium en utilisant respectivement comme indicateur interne, la ferroine, (sulfate ferreux de 1,10 phénanthroline) et du diphénylaminesulfonate de sodium (1,6).

20. L'emploi du blanc permet d'apporter une correction aux faibles quantités de fer des solutions acides qui passent à travers le réducteur et du zinc métallique utilisé dans la colonne. Si le zinc est pur, la correction devrait être inférieure à 0,005 mL de solution de permanganate de potassium 0,1 N (5).

21. Étant donné que 2 g de zinc métallique réagissent avec environ 2 mL d'acide sulfurique concentré, il devrait y avoir environ 8 mL d'acide concentré dans la solution à ce stade, de sorte que la concentration de la solution finale, après élimination du cuivre métallique par filtration sera d'environ 6 % ou 1 M en acide sulfurique avant le passage à travers le réducteur.

22. Ce blanc compense toute quantité de fer présente dans le zinc métallique employé pour la réduction du cuivre.

23. L'acide tartrique empêche la co-précipitation du tungstène et du vanadium avec le trisulfure de molybdène durant l'opération subséquente où le filtrat alcalin obtenu, après la séparation par le sulfure d'ammonium, est acidifié (1).

24. Dans ces conditions, l'nydroxyde d'ammonium est transformé en sulfure d'ammonium. Le molybdène demeure en solution sous forme de thiomolybdate d'ammonium ($(NH_4)_2\,MoS_4$), qui colore la solution en rouge foncé.

25. Il n'est pas nécessaire de filtrer si la solution reste claire. Le cuivre, éventuellement présent, demeure entièrement en solution à ce stade et est co-précipité sous forme de sulfure avec le sulfure de molybdène lorsque la solution est acidifiée par la suite (1).

26. Dans ces conditions, le sulfure d'ammonium est transformé en sulfate d'ammonium, la couleur rouge du thiomolybdate d'ammonium disparaît et le molybdène est précipité sous forme de trisulfure suivant les réactions (1)

$$(NH_4)_2S + H_2SO_4 \rightarrow H_2S\uparrow + (NH_4)_2SO_4$$
$$(NH_4)_2MoS_4 + H_2SO_4 \rightarrow$$
$$MoS_3\downarrow + H_2S\uparrow + (NH_4)_2SO_4.$$

27. Une certaine quantité de molybdène est réduite par le sulfure d'hydrogène dans la solution acide et passe dans le filtrat. Ce molybdène résiduel peut être récupéré après une nouvelle oxydation à l'état hexavalent par l'acide nitrique et la destruction de l'acide tartrique, par une autre précipitation sous forme de trisulfure tel que décrit dans le mode opératoire subséquent (3). Une autre possibilité, si la prise ne contient pas une quantité appréciable de vanadium, de tungstène ou d'ions colorés (c'est-à-dire cuivre et nickel) serait de doser le molybdène résiduel contenu dans le filtrat par spectrophotométrie en utilisant la méthode au thiocyanate de la manière suivante:

    Aprés la destruction de l'acide tartrique par l'acide nitrique, évaporer la solution à sec. Dissoudre le résidu dans de l'eau contenant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, transvaser la solution dans un flacon volumétrique de volume approprié (100 ou 200 mL) et diluer au volume avec de l'eau. Doser le molybdène dans une partie aliquote de 5-20 mL de la solution formée et ajouter le pourcentage au résultat obtenu après la destruction du papier filtre et du précipité renfermant le précipité de trisulfure de molybdène tel que décrit dans le mode opératoire subséquent.

28. Il est recommandé d'éliminer au préalable l'arsenic parce que les minerais et les concentés de wulfénite renferment un certain

pourcentage de mimétite (chloro-arséniate de plomb) (1,3).

29. La séparation du molybdène sous forme de trisulfure est généralement nécessaire avec les minerais de wulfénite et leurs produits de traitement parce que les minerais de wulfénite contiennent habituellement du tungstène (1).

CALCULS

L'équivalent en molybdène (mg/mL) de la solution de permanganate de potassium (Mo_{EQ})

$$= N \times \frac{1}{3} \times 95,94$$

où:

N = normalité de la solution de permanganate de potassium

$$\% \text{ Mo} = \frac{(V_S - V_B) \times Mo_{EQ}}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de la solution de permanganate de potassium nécessité par la prise

V_B = volume (mL) de la solution de permanganate de potassium nécessité par blanc

$\% MoS_2 = 1,669 \times \% Mo$

$\% MoO_3 = 1,500 \times \% Mo$

4. Kolthoff, I.M. et Belcher, R. "Volumetric analysis" New York, Interscience; III:11-14; 1957.

5. Kolthoff, I.M. et Sandell, E.B. "Textbook of quantitative inorganic analysis" (Revised Ed); New York, MacMillan; 599; 1948.

6. Belcher, J. and Coetzee, C.J. "An oxidimetric determination of molybdenum"; Analyst 92:166-169; 1967.

7. American Society for Testing and Materials, "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E31-67:104-106; 1971.

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut être employée pour doser le molybdène dans le ferro-molybdène (7).

RÉFÉRENCES

1. Scott, W.W. et Furman, N.H. "Standard methods of chemical analysis" (5th ed.); London, The Technical Press; 1:594-601; 1939.

2. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed.); New York, Van Nostrand; 1:689-692; 1962.

3. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis", (2nd ed.); New York, Wiley; 302-309; 1953.

DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES MINERAIS DE MANGANÈSE, DE FER, DE MOLYBDÈNE ET DE TUNGSTÈNE ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT, DANS LES ROCHES PHOSPHATÉES, LE CALCAIRE, L'ARGILE, LE SCHISTE ARGILEUX, DANS LES MINÉRAUX ET ROCHES SILICATÉS RÉFRACTAIRES ET SOLUBLES DANS LES ACIDES, ET DANS LA BAUXITE, PAR ALCALIMÉTRIE APRÈS PRÉCIPITATION SOUS FORME DE PHOSPHOMOLYBDATE D'AMMONIUM

PRINCIPE

La présente méthode suppose la précipitation de l'orthophosphate sous forme de phosphomolybdate d'ammonium à partir d'un milieu de nitrate d'ammonium et d'acide nitrique 2 M, suivie d'une dissolution du précipité jaune dans un excès connu de solution étalon d'hydroxyde de sodium. Le pnosphore est dosé à partir de la quantité de solution d'hydroxyde de sodium nécessaire à la réaction avec le précipité, après titrage en retour de l'excès d'alcali, par l'acide nitrique étalon en présence de phénolpntaléine comme indicateur interne (1,2).

Les équations correspondant aux réactions sont:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 23HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3PO_4.12MoO_3.2HNO_3.H_2O + 21NH_4NO_3 + 12H_2O$$

$$(NH_4)_3PO_4.12MoO_3 + 23NaOH \rightarrow 11Na_2MoO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + NaNH_4HPO_4 + 11H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

Les minerais de fer et de manganèse et leurs produits de traitement, de basse teneur en titane, sont décomposés par l'acide chlorhydrique, et avec l'acide nitrique pour transformer le phosphore en orthophosphate. La silice est déshydratée par évaporation avec l'acide perchlorique. La matière insoluble dans les acides est séparée par filtration et calcinée. La silice est ensuite éliminée par volatilisation sous forme de tétrafluorure de silicium. Le résidu obtenu est fondu avec du carbonate de sodium pour transformer les phosphates réfractaires de titane et de zirconium en phosphate de sodium soluble. Le produit fondu est traité par digestion dans de l'eau et les oxydes hydratés des éléments précités sont éliminés par filtration. Le phosphore résiduel dans le filtrat est ensuite co-précipité sous forme de phosphate ferrique par l'oxyde ferrique hydraté. Après dissolution du précipité, on ajoute la solution obtenue au filtrat initial. Le phosphore est en dernier lieu précipité sous forme de phosphomolybdate d'ammonium par le molybdate d'ammonium puis dosé comme décrit ci-dessus. On décompose les prises à forte teneur en titane par fusion avec le carbonate de sodium et le nitrate de sodium. Le produit fondu est traité par digestion dans l'eau, et les oxydes nydratés de titane, de zirconium et de divers autres éléments sont éliminés par filtration. Le phosphore contenu dans le filtrat est ensuite co-précipité sous forme de phosphate ferrique et le précipité dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. Le phosphore est en dernier lieu précipité et dosé tel que décrit précédemment.

Les minerais de molybdène et de tungstène et leurs produits de traitement sont décomposés par les acides chlorhydrique et nitrique, et la solution est évaporée avec l'acide sulfurique pour déshydrater la silice. La matière insoluble dans les acides est traitée et fondue tel que décrit précédemment. On dissout le produit fondu et l'on ajoute la solution au filtrat initial. Le phosphore est précipité sous forme de phosphate ammoniacal de magnésium dans un milieu ammoniacal et séparé par filtration d'avec le molybdène, le tungstène et des autres éléments. Après dissolution du précipité, le phosphore est en dernier lieu précipité par le molybdate d'ammonium et dosé tel que décrit précédemment.

On décompose les roches phosphatées et le calcaire suivant le mode opératoire de décomposition acide décrit pour les minerais de manganèse et de fer, et la matière insoluble dans les acides est traitée de la même façon. On dose le phosphore en utilisant une partie aliquote de la solution de roche phosphatée, après précipitation sous forme de phosphomolybdate d'ammonium. On dose le phosphore dans la solution de calcaire tel que

décrit dans la technique de fusion utilisée pour les minerais de manganèse et de fer après séparation sous forme de phosphate ferrique.

Les roches et minéraux silicatés réfractaires, l'argile, le schiste argileux, la bauxite et les roches et minéraux silicatés solubles dans les acides, à forte teneur en titane, sont décomposés et analysés tel que décrit dans la technique de fusion pour les minerais de fer et de manganèse. L'argile, le schiste argileux, la bauxite et les roches et minéraux silicatés solubles dans les acides à faible teneur en titane sont décomposés par les acides nitrique, fluorhydrique et perchlorique. Le phosphore est en dernier lieu séparé sous forme de phosphate ferrique et dosé tel que décrit dans la technique de décomposition acide des minerais de fer et de manganèse.

INTERFÉRENCE

Le titane, le zirconium, le bismuth, le thorium et l'étain interfèrent dans la précipitation du phosphore sous forme de phosphomolybdate d'ammonium en formant des phosphates insolubles. Le tungstène (VI) et le vanadium (V) retardent la précipitation ou contaminent les précipités parce qu'ils forment des composés hétéropolys avec le phosphore. L'arsenic, le germanium, le silicium, le sélénium et le tellure interfèrent de façon similaire parce qu'ils forment des composés hétéropolys semblables avec le molybdate d'ammonium (3-5). Les acides chlorhydrique et fluorhydrique employés pour la décomposition de la prise retardent également la précipitation du phosphore (3-5). On les élimine pendant la décomposition de la prise ou avant la précipitation par évaporation de la solution aux fumées d'acide perchlorique.

On peut éviter l'interférence due à l'arsenic, au germanium et à l'étain en les volatilisant sous forme de bromures dans un milieu acide bromhydrique-acide perchlorique ou acide bromhydrique-acide sulfurique. La silice est volatilisée sous forme de tétrafluorure de silicium en traitant la prise ou le résidu insoluble dans les acides avec de l'acide fluorhydrique et perchlorique. Le titane, le zirconium, le thorium, un peu de bismuth et divers autres éléments (fer, nickel, cobalt, cuivre, cadmium, manganèse, niobium, tantale et alcalino-terreux par exemple) sont séparées du phosphore par filtration de leurs oxydes hydratés, après fusion de la prise ou du résidu insoluble dans les acides avec du carbonate de sodium, et digestion ultérieure de produit fondu dans l'eau (3-6).

On sépare le phosphore des sels de sodium introduit durant la fusion avec le carbonate de sodium, et du cuivre, du nickel, et du chrome (VI) qui peuvent interférer s'ils se retrouvent en quantités appréciables, par co-précipitation sous forme de phosphate ferrique avec l'oxyde ferrique hydraté dans un milieu ammoniacal de chlorure d'ammonium (3).

On élimine l'interférence dues aux grandes quantités de tungstène et de molybdène et à d'autres éléments qui peuvent être présents dans les minerais de molybdène et de tungstène (étain, titane, vanadium, chrome, bismuth, sélénium, tellure et zirconium par exemple) en séparant le phosphore d'avec ces éléments par précipitation sous forme de phosphate ammoniacal de magnésium à partir d'un milieu ammoniacal de tartrate (3,7,8). On évite l'interférence due au vanadium (V), durant la précipitation du phosphore sous forme de phosphomolybdate d'ammonium, en le réduisant à l'état tétravalent par le fer (II); le vanadium (IV) n'interfère pas si le phosphore est précipité à une température de 10-20°C (3).

Le plomb interfère dans cette méthode parce qu'il forme un molybdate de plomb insoluble qui réagit avec la solution d'hydroxyde de sodium employée pour la dissolution du précipité de phosphomolybdate d'ammonium (5). Le bismuth, le sélénium et le tellure interfèrent dans tous les modes opératoires décrit à l'exception de celui où le phosphore est d'abord séparé sous forme de phosphate ammoniacal de magnésium.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux minerais et aux produits du traitement des minerais contenant environ 0,2-4 % de phosphore et à diverses autres matières contenant environ 0,01 % ou plus de phosphore.

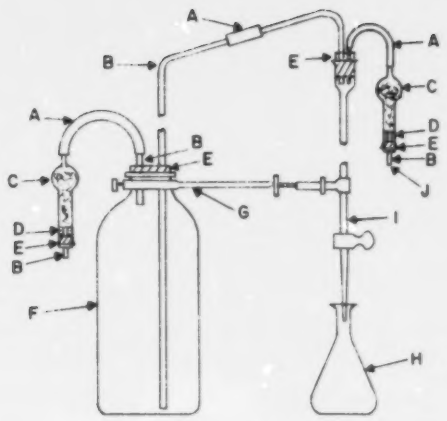

Fig. 1 - Appareil permettant de protéger la solution étalon d'hydroxyde de sodium contre le dioxyde de carbone.

A - Tube de plastique
B - Tube de verre
C - Tube de séchage rempli d'ascarite
D - Laine de verre
E - Bouchon en caoutchouc
F - Flacon en plastique contenant la solution étalon d'hydroxyde de sodium
G - Pince
H - Flacon de titrage (300 mL)
I - Burette (50 mL)
J - Raccord d'aspiration

APPAREILLAGE

APPAREIL PERMETTANT DE PROTÉGER LA SOLUTION ÉTALON D'HYDROXYDE DE SODIUM CONTRE LE DIOXYDE DE CARBONNE. Illustré à la figure 1.

DISPOSITIF AGITATEUR.

RÉACTIFS

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 30 % *m/V*. Dissoudre 300 g d'hydroxyde de sodium dans 1 litre d'eau et ajouter un léger excès d'hydroxyde de baryum pour précipiter tout le dioxyde de carbone dissous (Remarque 1). Laisser déposer le précipité et conserver la solution dans un flacon en plastique.

SOLUTION ÉTALON D'HYDROXYDE DE SODIUM 0,15 M. Diluer 40 mL de la solution à 30 %, limpide surnageante, à 2 litres avec de l'eau exempte de gaz carbonique. Conserver la solution dans un flacon en plastique et la protéger du dioxyde de carbone de l'atmospnère au moyen de tubes de séchage remplis d'ascarite (amiante imprégnée d'hydroxyde de sodium) tel qu'indiqué à la figure 1.

ACIDE NITRIQUE ÉTALON 0,15 M. Diluer 20 mL d'acide nitrique concentré, incolore, à 2 litres avec de l'eau.

SOLUTION D'INDICATEUR PHÉNOLPHTALÉINE, 0,2 % *m/V* de l'alcool éthylique. Conserver dans un flacon compte-gouttes.

SOLUTION DE MOLYBDATE D'AMMONIUM. Placer 100 g d'acide molybdique (85 % de trioxyde de molybdène) dans un bécher de 600 mL contenant 240 mL d'eau, mélanger bien et, tout en agitant, ajouter 140 mL d'nydroxyde d'ammonium concentré. Après la dissolution complète de l'acide molybdique, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 30), ajouter 60 mL d'acide nitrique concentré et refroidir la solution à la température ambiante. Ajouter 400 mL d'acide nitrique concentré à 960 mL d'eau dans un autre bécher de 2 litres et refroidir à la température ambiante. Tout en agitant, combiner les deux solutions, ajouter 0,1 g d'orthophosphate d'ammonium dibasique $(NH_4)_2\ PHO_4$ (Remarque 2) et laisser reposer la solution obtenue pendant au moins 24 heures. N'utiliser que le liquide clair surnageant ou filtrer la solution avant usage.

SOLUTION DE SULFATE DE MAGNÉSIUM à 40 % *m/V*. Dissoudre 40 g de sulfate de magnésium heptahydraté ($MgSo_4 \cdot 7H_2O$) dans de l'eau et diluer à 100 mL.

SOLUTION DE FER (III) 3 % *m/V*. Dissoudre 15 g de fer métallique de grande pureté (exempt de phosphore) dans 100 mL d'acide chlorhydrique concentré, ajouter quelques gouttes d'acide nitrique concentré pour oxyder le fer ferreux éventuellement présent, refroidir et diluer la solution à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION DE SULFATE FERREUX 10 % *m/V*. Dissoudre 10 g de sulfate ferreux heptahydraté ($FeSO_4.7H_2O$) dans 100 mL d'acide sulfurique à 5 %. Utiliser une solution fraîchement préparée.

PEROXYDE D'HYDROGÈNE à 3 % *m/V*. Diluer 10 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % à 100 mL avec de l'eau.

ACIDE NITRIQUE à 25 % *V/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 50 % et à 5 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 % *V/V*.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

ACIDE NITRIQUE (exempt de dioxyde de carbone) à 1 % *V/V*. Préparer avec de l'eau exempte de dioxyde de carbone.

SOLUTION DE NITRATE DE POTASSIUM (exempte de dioxyde de carbone) à 1 % *m/V*. Préparer avec de l'eau exempte de dioxyde de carbone.

SOLUTION DE CARBONATE DE SODIUM à 2 % *m/V*.

MÉLANGE POUR FUSION AU CARBONATE DE SODIUM ET AU NITRATE DE SODIUM respectivement à 90 % et 10 % en masse.

EAU (exempte de dioxyde de carbone). Eau fraîchement bouillie et refroidie.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM

Placer 1,0000 g de phtalate acide de potassium (séché à 120°C pendant 1-2 heures) dans un Erlenmeyer de 300 mL d'où le dioxyde de carbone a été chassé en y faisant passer de l'azote. Ajouter 50 mL d'eau exempte de dioxyde de carbone, boucher et agiter doucement jusqu'à la dissolution du phtalate. Ajouter 3 gouttes de phénolphtaléine à 0,2 % et titrer la solution obtenue avec la solution étalon d'hydroxyde de sodium jusqu'à l'apparition d'une coloration rose (Remarque 3). Déterminer la normalité de la solution d'hydroxyde de sodium et calculer l'équivalent en phosphore (mg/mL) (1 mL de solution d'hydroxyde de sodium 0,15 M l'équivalent en phosphore (mg/mL) (1 mL de solution d'hydroxyde de sodium 0,15 M ≡ 0,2021 mg de phosphore).

On peut également étalonner la solution d'hydroxyde de sodium par rapport à un échantillon de minerai de fer ou de roche phosphatée décrit et l'équivalent en phosphore peut être déterminé par calcul direct.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION D'ACIDE NITRIQUE

Transvaser une partie aliquote de 25-40 mL de la solution étalon d'hydroxyde de sodium dans un Erlenmeyer de 300 mL et diluer à environ 50 mL de l'eau exempte de dioxyde de carbone. Ajouter 3 gouttes de phénophtaléine à 0,2 % et titrer la solution obtenue avec l'acide nitrique étalon jusqu'à disparition de la coloration. Déterminer la normalité de la solution d'acide nitrique et calculer l'équivalent en hydroxyde de sodium (mL/mL) (1 mL d'acide nitrique 0,15 M ≡ 1 mL de solution d'hydroxyde de sodium 0,15 M) (Remarque 4).

MODES OPÉRATOIRES

Dans ces modes opératoires, on analyse un blanc de réactif parallèlement aux prises.

A - Minerais de manganèse et de fer et leurs produits de traitement

a) Teneur en titane inférieure ou égale à 15 mg

Placer 0,2-1 g d'échantillon pulvérisé, contenant jusqu'à 7,5 mg de phosphore environ dans un bécher de 400 mL, humecter avec environ 5 mL d'eau et ajouter 25 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher et chauffer à feu doux, sans faire bouillir, jusqu'à décomposition complète de la matière soluble dans les acides. Ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré et 20 mL d'acide perchlorique concentré, évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique et laisser fumer pendant 5-10 minutes pour déshydrater la silice. Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles (Remarque 5). Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un Erlenmeyer de

300 mL, et transférer complètement le résidu sur le papier filtre. Laver le papier et le résidu à 3 ou 5 reprises avec de l'acide nitrique à 1 %, puis laver bien avec de l'eau chaude pour éliminer les perchlorates. Évaporer le filtrat et les solutions de lavage à environ 25 mL.

Placer le papier et le résidu dans un creuset en platine de 30 mL, brûler le papier à basse température et calciner à environ 750°C. Refroidir le creuset et ajouter 2 mL d'acide perchlorique concentré et 5 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer à feu doux pour décomposer le résidu, puis évaporer la solution à sec pour éliminer la silice et l'excès d'acide perchlorique. Faire fondre le résidu avec 1-3 g de carbonate de sodium, refroidir et placer le creuset dans un bécher de 250 mL. Ajouter 100 mL d'eau, chauffer à feu doux pour désagréger le produit fondu et dissoudre les sels solubles, puis enlever le creuset après l'avoir lavé bien à l'eau chaude. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 400 mL et laver le bécher, le papier et le résidu bien à l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu (Remarque 6).

Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré au filtrat, faire bouillir la solution pendant plusieurs minutes pour chasser le dioxyde de carbone, refroidir et ajouter 1 mL de solution de fer (III), à 3 %. Neutraliser la solution de façon approximative avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter l'oxyde de fer hydraté et le phosphate ferrique, ajouter 2 mL en excès et faire bouillir la solution obtenue pendant environ 1 minute pour coaguler le précipité. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40), laver le bécher, le papier et le précipité quelques fois avec de l'eau chaude et jeter le filtrat. Placer sous l'entonnoir le bécher où était effectuée la précipitation et dissoudre le précipité en utilisant 10 mL d'une solution tiède d'acide chlorhydrique à 50 %. Laver bien le papier avec de l'eau chaude, et jeter le papier. Ajouter la solution au filtrat initial (Remarque 7) et évaporer le mélange aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels (Remarques 5 et 8).

Ajouter de l'nydroxyde d'ammonium concentré à la solution obtenue jusqu'à ce qu'il se forme un petit précipité d'oxyde ferrique hydraté qui persiste après le mélange ou l'agitation. Ajouter goutte à goutte de l'acide nitrique concentré, juste assez pour dissoudre le précipité, puis 3-5 mL en excès. Ajouter 10 g de nitrate d'ammonium (Remarque 9), agiter pour dissoudre et diluer la solution à environ 100 mL avec de l'eau. Refroidir la solution à 15°C (Remarque 10) dans un bain de glace. Ajouter 5 mL de solution de sulfate ferreux à 10 %, brasser en tournant le flacon pour réduire le vanadium (Remarque 11) et ajouter 60 mL de solution de molybdate d'ammonium. Boucher et agiter vigoureusement le flacon à l'aide d'un dispositif agitateur pendant au moins 10 minutes, puis laisser la solution reposer pendant 1 heure, ou jusqu'à ce que le précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium se soit déposé (Remarque 12). Filtrer la solution en se servant d'un entonnoir lisse contenant un tampon de pâte de papier macéré (Whatman n° 40) supporté par un disque perforé. Laver le flacon à trois reprises et le précipité cinq fois avec des fractions de 5 mL d'acide nitrique à 1 % exempt de dioxyde de carbone (Remarque 13), puis laver le flacon et le précipité avec la solution de nitrate de potassium à 1 % exempte de dioxyde de carbone jusqu'à ce qu'un test avec du papier tournesol indique que les solutions ne sont plus acides (Remarques 14 et 15).

Placer le disque, le tampon de pâte de papier et le précipité dans l'Erlenmeyer où a été effectuée la précipitation (Remarque 16). Ajouter 25 mL d'eau exempte de dioxyde de carbone et une quantité suffisante de solution d'nydroxyde de sodium 0,15 M pour décomposer le précipité et pour donner un excès de 5 mL environ. Boucher et agiter jusqu'à la dissolution du précipité. Rincer les parois du flacon avec de l'eau exempte de dioxyde de carbone, ajouter 3 gouttes de phénophtaléine à 0,2 % et titrer l'excès d'hydroxyde de sodium avec l'acide nitrique 0,15 M jusqu'à la disparition de la coloration. Déterminer le volume de solution d'hydroxyde de sodium nécessité par la prise et corriger le résultat en retranchant celui de l'essai à blanc.

b) Teneur en titane supérieure à 15 mg

Placer 0,2-1 g d'échantillon dans un creuset en platine enduit intérieurement de carbonate de sodium fondu, ajouter un excès 10 fois plus grand de mélange pour fusion composé de 90 % de carbonate de sodium et de 10 % de nitrate de sodium, et mélanger bien. Couvrir le creuset, fondre le mélange à l'aide d'un chalumeau et chauffer le produit fondu au rouge pendant quelques minutes pour assurer la décomposition complète de la prise. Refroidir, placer le creuset et son couvercle dans un bécher de 400 mL et ajouter environ 100 mL d'eau. Chauffer à feu doux pour désagréger le produit fondu, puis retirer le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés à l'eau chaude. Faire bouillir la solution pendant quelques minutes pour dissoudre les sels solubles, filtrer (papier filtre Whatman n° 540) dans un bécher de 600 mL et laver bien le bécher, le papier et le précipité avec une solution de carbonate de sodium à 2 %. Jeter le papier et le précipité.

Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré au filtrat et faire bouillir la solution pendant quelques minutes pour chasser le dioxyde de carbone. Ajouter 4 mL d'une solution de fer (III) à 5 %, puis procéder à la précipitation, à la filtration et au lavage de l'oxyde ferrique hydraté et du phosphate ferrique tel que décrit dans le mode opératoire A a). Placer sous l'entonnoir le bécher de 250 mL et dissoudre le précipité en utilisant 20 mL d'une solution chaude d'acide chlorhydrique 50 % et laver bien le papier avec de l'eau chaude et jeter le papier. Rincer le bécher qui contenait le précipité avec une faible quantité d'acide chlorhydrique à 50 % puis avec de l'eau chaude et ajouter les solutions de lavage à la solution principale.

Ajouter 10-15 mL d'acide perchlorique concentré (Remarque 7) dans la solution obtenue, évaporer aux fumées d'acide perchlorique, couvrir le bécher et laisser fumer pendant 5-10 minutes pour déshydrater toute la silice présente. Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels (Remarque 5). Si nécessaire, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 542) dans un Erlenmeyer de 300 mL et laver le bécher, le papier et le résidu avec une solution tiède d'acide nitrique à 1 %. Jeter le papier et le résidu (Remarque 8) et évaporer le filtrat et les solutions de lavage à 50 mL environ. Neutraliser la solution de façon approximative avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré, ajouter 3-5 mL d'acide nitrique concentré et 10 g de nitrate d'ammonium, puis procéder à la précipitation du phosphomolybdate d'ammonium (Remarque 11) et au dosage subséquent du phosphore tel que décrit précédemment.

3 - Minerais de molybdène et de tungstène et leurs produits de traitement

Placer 0,2-1 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à environ 7,5 mg de phosphore, dans un bécher de 400 mL imbiber d'environ 5 mL d'eau. Ajouter 20 mL d'acide nitrique concentré, couvrir le bécher et faire bouillir à feu doux jusqu'à ce que la décomposition des minéraux sulfurés semble complète. Ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et 20 mL d'acide sulfurique à 50 % et évaporer, à feu doux, (Remarque 17) la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour déshydrater la silice (Remarque 18). Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un Erlenmeyer de 300 mL, et faire passer quantitativement le résidu sur le papier filtre. Laver bien le papier et le résidu (Remarque 19) avec de l'eau chaude, puis avec 5-10 mL d'hydroxyde d'ammonium à 50 % et de nouveau avec de l'eau chaude. Évaporer le filtrat et les solutions de lavage à environ 25 mL.

Placer le papier et le résidu dans un creuset de 30 mL en platine, calciner, décomposer et faire fondre le résidu tel que décrit dans le mode opératoire A a). Placer le creuset dans le bécher initial, ajouter environ 50 mL d'eau, couvrir le bécher et dissoudre le produit fondu en ajoutant 6 mL d'acide chlorhydrique concentré par petites fractions. Enlever le creuset après l'avoir bien lavé à l'eau chaude, couvrir le bécher et faire bouillir la solution pour chasser le dioxyde de carbone. Ajouter la solution

obtenue au filtrat initial (Remarque 20) et évaporer le mélange aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels (Remarque 21).

Ajouter 2 g d'acide tartrique (Remarque 22), agiter pour dissoudre, puis refroidir la solution à 10°C environ et ajouter 40 mL d'hydroxyde d'ammonium à 50 % (Remarque 23). Pendant que la solution est encore chaude en raison de la réaction entre l'acide sulfurique et l'nydroxyde d'ammonium, ajouter 10 mL de solution de sulfate de magnésium à 40 %. Refroidir la solution jusqu'à 5-10°C dans un bain de glace, ajouter 4 ou 5 billes de verre (de 6 mm de diamètre environ) (Remarque 24) et boucher hermétiquement le flacon. Agiter vigoureusement ce flacon à l'aide d'un dispositif agitateur pendant au moins 10 minutes, puis ajouter 15 mL d'nydroxyde d'ammonium concentré, placer le flacon au réfrigérateur et laisser la solution reposer jusqu'au lendemain (Remarque 25) pour précipiter complètement le phosphate ammoniacal de magnésium. Filtrer la solution obtenue sur papier filtre Whatman n° 40 de 9 cm contenant une faible quantité de pâte de papier sans cendres et rincer bien le flacon, le papier et le précipité avec des petites quantités d'hydroxyde d'ammonium à 5 % (Remarque 26).

Placer l'Erlenmeyer qui contenait le précipité sous l'entonnoir, et dissoudre le précipité avec environ 40 mL d'acide nitrique à 25 %. Laver bien le papier, y compris le pli intérieur, avec de l'eau chaude et jeter le papier. Rincer les parois du flacon avec une faible quantité d'acide nitrique à 25 % (Remarque 27) et neutraliser la solution obtenue de façon approximative avec de l'nydroxyde d'ammonium concentré. Ajouter 3-5 mL d'acide nitrique concentré de 2 g de nitrate d'ammonium (Remarque 28) et agiter pour dissoudre. Refroidir la solution à environ 20-25°C, ajouter 60 mL de solution de molybdate d'ammonium puis procéder à la précipitation du phosphomolybdate d'ammonium et au dosage subséquent du phosphore tel que décrit dans le mode opératoire A a).

C - Roche phosphatée

Placer 1 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 250 mL, ajouter environ 10 mL d'eau, des volumes de 5 mL d'acides chlorhydrique et nitrique concentrés et 20 mL d'acide perchlorique concentré. Couvrir le bécher, évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique et laisser fumer 5-10 minutes pour déshydrater la silice. Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher de 400 mL et transférer complètement le résidu sur le papier filtre. Laver le papier et le résidu avec de l'acide nitrique à 1 % puis avec de l'eau chaude pour enlever les perchlorates, puis calciner, décomposer, faire fondre le résidu et traiter le produit fondu par digestion dans l'eau tel que décrit dans le mode opératoire A a). Filtrer la solution obtenue dans le bécher contenant le filtrat initial et rincer bien le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu et faire bouillir la solution pendant quelques minutes pour chasser le bioxyde de carbone (Remarque 7).

Refroidir la solution à la température ambiante, transvaser dans un flacon volumétrique de 500 mL, et compléter avec de l'eau. Prélever une partie aliquote de 20-25 mL contenant jusqu'à 7,5 mg de phosphore dans un Erlenmeyer de 300 mL et évaporer aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, ajouter 50 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels (Remarque 8). Neutraliser la solution de façon approximative avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré, ajouter 3-5 mL d'acide nitrique concentré et 10 g de nitrate d'ammonium, puis procéder à la précipitation et au dosage du phosphore tel que décrit dans le mode opératoire A a).

D - Calcaire

Décomposer 0,5-2 g d'échantillon pulvérisé par la méthode décrite dans le mode opératoire C, en utilisant 10 mL d'acide perchlorique concentré plutôt que 20 mL (Remarque 29). Filtrer la solution obtenue et traiter le résidu tel que décrit dans le mode opératoire A a), puis filtrer la solution du produit fondu avec le carbonate de sodium dans le bécher contenant le filtrat initial. Rincer bien le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau chaude et jeter le papier et

le résidu. Faire bouillir le mélange pendant quelques minutes pour chasser le dioxyde de carbone puis ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et 4 mL de solution de fer (III) à 3 %. Diluer la solution à environ 200 mL avec de l'eau ferrique hydratée et du phosphate ferrique puis à la précipitation subséquente et au dosage du phosphore tel que décrit dans le mode opératoire A b).

E - Argile, schiste argileux, bauxite, roches et minéraux silicatés solubles dans les acides renfermant 15 mg ou moins de titane

Placer 0,5-2 g d'échantillon pulvérisé dans une capsule de platine de 100 mL et imbiber avec environ 5 mL d'eau. Ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré et des volumes de 10 mL d'acides fluorhydrique et perchlorique concentrés et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, ajouter 10 mL d'eau et 10 mL d'acide fluorhydrique concentré. Évaporer de nouveau la solution aux fumées et, si nécessaire, répéter l'addition d'eau et d'acide fluorhydrique et l'évaporation subséquente aux fumées, jusqu'à la décomposition complète de la prise. Refroidir, rincer les parois de la capsule avec de l'eau et évaporer de nouveau la solution aux fumées pour assurer l'élimination complète de l'acide fluorhydrique. Refroidir, ajouter 30 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Si nécessaire (Remarque 30), filtrer la solution dans un bécher de 400 mL et rincer bien la capsule et le papier avec de l'acide nitrique à 1 % et de l'eau chaude (Remarque 7).

Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et 4 mL de solution de fer (III) à 3 % (Remarque 31), diluer la solution à environ 200 mL avec de l'eau et procéder à la précipitation et à la filtration de l'oxyde ferrique hydraté et du phosphate ferrique tel que décrit dans le mode opératoire A b). Placer sous l'entonnoir un Erlenmeyer de 300 mL et dissoudre le précipité en utilisant 40 mL d'acide nitrique à 25 %. Rincer bien le papier avec de l'eau chaude et jeter le papier. Rincer le bécher qui contenait le précipité avec une faible quantité d'acide nitrique à 25 %, puis avec de l'eau chaude et ajouter les solutions de lavage à la solution principale. Neutraliser la solution obtenue de façon approximative avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré, ajouter 3-5 mL d'acide nitrique concentré et 2 g de nitrate d'ammonium (Remarque 28) et procéder à la précipitation et au dosage du phosphore tel que décrit dans le mode opératoire A a).

F - Minéraux et roches silicatés réfractaires, argile, schiste argileux, bauxite et minéraux et roches silicatés solubles dans les acides renfermant 15 mg ou plus de titane

Décomposer 0,5-2 g d'échantillon pulvérisé et doser le phosphore par la méthode décrite dans le mode opératoire A b).

REMARQUES

1. Toute la verrerie devrait être nettoyée avec une solution chaude d'acide chlorhydrique concentré et ensuite lavée à l'eau pour enlever tous les composés phosphorés.
2. On ajoute l'orthophosphate d'ammonium dibasique pour saturer la solution avec le phosphomolybdate d'ammonium. Au cours de l'analyse, cette technique diminue la perte de phosphore due à la solubilité du précipité.
3. Une quantité de 1 g de phtalate acide de potassium nécessite 32,64 mL de solution d'hydroxyde de sodium 0,15 M.
4. Pour des raisons de commodité, l'acide nitrique étalon peut être préparer de façon à être équivalent à la solution étalon d'hydroxyde de sodium pour l'addition d'acide nitrique plus concentré ou par une dilution appropriée avec de l'eau. Si une plus grande quantité d'acide nitrique est nécessaire, on peut calculer comme suit le volume à ajouter:

$$= \frac{V \times (D_M - A_M)}{M_{HNO_3}}$$

où:

V = Volume (mL) de la solution mère résiduelle

D_M = Molarité désirée

A_M = Molarité réelle

M_{HNO_3} = Molarité de l'acide nitrique concentré

Si une dilution est nécessaire, le volume de la solution après dilution et par la suite la quantité d'eau à ajouter peuvent être calculés comme suit:

Volume (mL) après dilution:

$$(V_{AD}) = \frac{A_M \times V}{D_M}$$

où:
A_M, V et D_M sont définis plus haut.
Par conséquent, le volume (mL) d'eau à ajouter = $V_{AD} - V$

Après le réglage de la molarité par l'une ou l'autre méthode, on devrait vérifier la solution par un autre titrage par rapport à la solution étalon d'hydroxyde de sodium.

5. Si la prise renferme une quantité appréciable de manganèse, le dioxyde de manganèse qui a pu précipiter pendant l'évaporation de la solution aux fumées d'acide perchlorique, peut être dissous de nouveau par addition de quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène à 3 %. On devrait par la suite faire bouillir la solution pendant 5 minutes pour éliminer le peroxyde d'hydrogène en excès.
6. La filtration de la solution aqueuse du produit fondu avec le carbonate de sodium élimine le titane qui existait dans le résidu insoluble dans les acides, mais la majeure partie du titane présent dans la prise demeure dans le filtrat initial. De faibles quantités n'interfèrent pas de façon appréciable pendant la précipitation du phosphore sous forme de phosphomolybdate d'ammonium (3), mais il est nécessaire de séparer au préalable le titane, tel que décrit dans le mode opératoire A b) avec les prises contenant plus de 15 mg environ (2).
7. Si la prise renferme de l'arsenic, de l'étain, ou du germanium, procéder comme suit:

   Évaporer la solution à environ 30 mL, ajouter 5-10 mL d'acide bromhydrique concentré et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir, rincer les parois du flacon avec de l'eau. Évaporer la solution de nouveau aux fumées, puis procéder tel qu'indiqué.

   L'antimoine est aussi volatilisé sous forme de bromure avec cette méthode.
8. En présence d'une faible quantité de silice insoluble, filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) dans un Erlenmeyer de 300 mL et laver le papier et le résidu avec une solution tiède d'acide nitrique à 1 %. Jeter le papier et le résidu et évaporer le filtrat et les solutions de lavage à 50 mL environ, puis procéder tel qu'indiqué.

   En présence d'une grande quantité de silice, calciner le papier et le résidu et traiter le résidu obtenu tel que décrit dans le mode opératoire A a). Après digestion du produit fondu avec le carbonate de sodium, filtrer la solution et ajouter le filtrat à la solution principale.
9. Le nitrate d'ammonium accélère la séparation du précipité de phosphomolybdate d'ammonium et diminue sa solubilité par effet d'ion commun (4).
10. La précipitation du phosphore à 15°C élimine l'interférence due au vanadium (IV). Le vanadium tétravalent retarde la précipitation dans une certaine mesure, mais il n'est pas occlus par le précipité si le phosphore est précipité à 10-20°C (3).
11. En l'absence de vanadium, refroidir la solution à 20°C environ, négliger l'addition de solution de sulfate ferreux et laisser reposer la solution pendant 20 minutes après l'avoir enlevée de l'agitateur-secoueur ou jusqu'à ce que le précipité jaune se soit déposé (1).
12. Si la quantité de précipité est faible, on devrait laisser reposer la solution pendant au moins 4 heures ou de préférence jusqu'au lendemain (1,3).
13. Comme le précipité jaune a tendance à monter sur les parois de l'entonnoir, le laver en dirigeant un jet de la solution de lavage

autour du bord intérieur de l'entonnoir en descendant en spirale vers le bas. Il n'est pas nécessaire d'éliminer tout le précipité du flacon.

14. Puisque l'hydroxyde de sodium réagit avec l'acide nitrique et le dioxyde de carbone, on obtient des résultats élevés si on emploie une solution de nitrate de potassium contenant du dioxyde de carbone comme solution de lavage et si tout l'acide n'est pas retiré du flacon et du précipité.

15. Lorsqu'on ne doit effectuer que quelques dosages, le phosphore peut être dosé par gravimétrie à ce stade, en recueillant complètement le précipité dans un creuset filtrant taré en porcelaine et en le lavant avec de l'acide nitrique à 1 %. Ensuite, on peut peser le précipité sous forme de phosphomolybdate d'ammonium $[(NH_4)_3PO_4.12MoO_3]$ après séchage jusqu'à l'obtention d'une masse constante à 110-115°C ou sous forme d'anhydride phosphomolybdique ($P_2O_5.24MoO_3$), après calcination à environ 400°C.
Ainsi, % P

$$= \frac{0{,}01651 \times \text{masse phosphomomolybdate d'ammonium séché (g)}}{\text{masse de prise (g)}} \times 100$$

ou

$$= \frac{0{,}01722 \times \text{masse d'anhydride phosphomolybdate calciné (g)}}{\text{masse de prise (g)}} \times 100$$

La dernière méthode est plus précise que la précédente parce que tous les sels d'ammonium sont chassés, et qu'elle élimine l'erreur possible dues aux variations dans la composition du précipité de phosphomolybdate d'ammonium par l'occlusion des sels d'ammonium (4).

16. Tout précipité adhérant à l'entonnoir en verre peut être éliminé d'abord par un lavage de l'entonnoir avec une faible quantité d'eau exempte de dioxyde de carbone, puis en l'essuyant avec un morceau de papier filtre humide.

17. Une évaporation rapide et un dégagement énergique de fumées à haute température provoquent des éclaboussures et une perte possible de phosphore par volatilisation (4) ainsi que la formation dans le fond du bécher de croûtes dures qui résistent au traitement subséquent.

18. Si la prise est un concentré de molybdénite, il peut être nécessaire d'ajouter une quantité supplémentaire d'acide nitrique, puis d'évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour déshydrater la silice.

19. Si la prise contient une quantité appréciable de tungstène, un trioxyde de tungstène hydraté, insoluble, jaune, constituera la majeure partie de la matière insoluble dans les acides après la filtration. Ce composé est dissous de nouveau dans le filtrat au cours du lavage subséquent avec l'hydroxyde d'ammonium à 50 %. La quantité d'hydroxyde d'ammonium employée devrait être minimale de sorte que le filtrat reste acide.

20. Si la prise renferme de l'arsenic, de l'étain ou du germanium, procéder comme suit:
Évaporer la solution à environ 30 mL, ajouter 5-10 mL d'acide bromhydrique concentré et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du flacon avec de l'eau, évaporer de nouveau la solution aux fumées puis procéder tel que décrit.

21. Du trioxyde de tungstène hydraté insoluble peut être présent à ce stade.

22. La quantité d'acide tartrique employée ne devrait pas dépasser 2 g, car le tartrate d'ammonium produit par la suite retarde la formation du phosphate ammoniacal de magnésium (Remarque 25) (8).

23. En présence d'une grande quantité de trioxyde de tungstène hydraté, il peut être nécessaire d'employer une plus grande quantité d'hydroxyde d'ammonium et de chauffer doucement pour dissoudre le composé et obtenir une solution limpide.

24. Les billes de verre amorcent la formation du précipité de phosphate ammoniacal de magnésium.

25. En présence de tartrate d'ammonium, la précipitation complète du phosphore sous forme de phosphate ammoniacal de magnésium ne peut

être obtenue que par une vigoureuse agitation d'une solution très froide suivie d'un long repos à 5-10°C (3,8).

26. Durant la filtration et le lavage, il n'est pas nécessaire d'enlever tout le précipité du flacon. On devrait cependant transférer les billes de verre sur le papier filtre, car elles peuvent provoquer une certaine précipitation du trioxyde de molybdène hydraté durant la précipitation subséquente du phosphore sous forme de phosphomolybdate d'ammonium.

27. À ce stade, on peut doser de faibles quantités de phosphore par spectrophotométrie après extraction à l'alcool isoamylique de l'acide phosphovanadomolybdique (p.184), après addition d'une solution de fer (III) et d'acide perchlorique à la solution ou à une partie aliquote appropriée, suivie d'une évaporation de la solution ou à une partie aliquote appropriée, suivie d'une évaporation de la solution aux fumées d'acide perchlorique pour éliminer l'excès d'acide nitrique.

28. Puisqu'il se forme du nitrate d'ammonium pendant la neutralisation de l'acide nitrique par l'hydroxyde d'ammonium, l'addition de 10 g, recommandée dans le mode opératoire A a), n'est pas nécessaire dans cette méthode.

29. Pour éviter la perte de prise due à la réaction rapide entre les carbonates et l'acide, imbiber la prise de 10 mL d'eau environ, couvrir le bécher et ajouter lentement de l'acide nitrique concentré par petites fractions. Après la décomposition complète des carbonates, ajouter les quantités d'acide chlorhydrique et perchlorique recommandées et procéder tel qu'indiqué.

30. Si un résidu subsiste encore à ce stade (c'est-à-dire des phosphates de titane et de zirconium), il devrait être entièrement éliminé par filtration, calciné et fondu avec du carbonate de sodium. Après digestion du produit fondu dans l'eau, filtrer la solution obtenue et ajouter le filtrat au filtrat initial. Faire bouillir le mélange pour chasser le dioxyde de carbone, puis procéder tel qu'indiqué.

31. L'addition de solution de fer (III) pour coprécipiter le phosphore n'est pas nécessaire si la prise contient une quantité équivalente (c'est-à-dire 100 mg), ou supérieure de fer ou d'aluminium.

CALCULS

Molarité de la solution d'hydroxyde de sodium (M_{NaOH})

$$= \frac{\text{masse de phtalate acide de potassium (g)}}{0,2042 \times V}$$

où:

V = volume (mL) de solution d'hydroxyde de sodium requis par le phtalate acide de potassium

Équivalent en phosphore (mg/mL) de la solution d'hydroxyde de sodium

$$= M_{NaOH} \times \frac{1}{23} \times 30,97$$

Molarité de la solution d'acide nitrique (M_{HNO_3})

$$= \frac{V \times M_{NaOH}}{v}$$

où:

V = volume (mL) de la solution d'hydroxyde de sodium requis par "v" mL de solution d'acide nitrique

Équivalent en hydroxyde de sodium (mL/mL) de la solution d'acide nitrique ($NaOH_{EQ}$)

$$= \frac{M_{HNO_3}}{M_{NaOH}} \text{ ou } \frac{V}{v}$$

où:

V et v ont été définis précédemment.

$$\% P = \frac{[(V_S - NaOH_{EQ} \times v_S) - (V_B - NaOH_{EQ} \times v_B)] \times P_{EQ}}{\text{masse de la prise (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté à la prise

v_S = volume (mL) de la solution d'acide nitrique requis par l'excès de solution d'hydroxyde de sodium ajouté à la prise

V_B = volume (mL) de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté au blanc

v_B = volume (mL) de la solution d'acide nitrique requis par l'excès de solution d'hydroxyde de sodium ajouté au blanc

$\% P_2O_5 = 2{,}291 \times \% P$

AUTRES APPLICATIONS

La méthode décrite dans le mode opératoire A b) peut probablement être employée pour doser le phosphore dans les minerais de chrome et leurs produits de traitement.

RÉFÉRENCES

1. American Society for Testing and Materials. "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E278-71:762-765; 1971.

2. International Organization for Standardization Technical Committee 102 Sub-Committee 2. "Determination of phosphorus content"; Document ISO/TC 102/SC 2 (Secretariat-60) 105 E; 1970.

3. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 694-710; 1953.

4. Kolthoff, I.M. et Sandell E.B. "Textbook of quantitative inorganic analysis" (Revised ed); New York, MacMillan; 390-397; 1948.

5. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 5:334; 1961.

6. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methodes of chemical analysis"; New York, Wiley; 63-65; 1938.

7. Référence 6 ci-dessus, p. 70-71.

8. Référence 1 ci-dessus, E31-67, p. 96-97.

DOSAGE DU SOUFRE TOTAL DANS LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR COMBUSTION DIRECTE

PRINCIPE

La présente méthode (1-3) est basée sur l'oxydation du soufre élémentaire et du soufre sulfuré et sur la décomposition des sulfites et sulfates minéraux en anhydride sulfureux et en partie en anhydride sulfurique par combustion de la prise dans une atmosphère d'oxygène d'eau et d'oxyde de soufre. Les gaz obtenus sont absorbés par une solution neutre de nitrate d'argent. On dose le soufre par titrage avec l'hydroxyde de sodium des acides sulfurique et nitrique formés durant la réaction de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride sulfurique avec le nitrate d'argent et l'eau, respectivement (4). Ce dosage est effectué en présence de rouge de méthyle et de xylène cyanole FF comme indicateur internes.

Les équations correspondant aux réactions de titrage et d'absorption sont les suivantes:

$$SO_2 + 2\,AgNO_3 + H_2O \rightarrow Ag_2SO_3\downarrow + 2HNO_3$$
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
$$NHO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$
$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

GÉNÉRALITÉS

La prise est calcinée à une température d'environ 1 450°C dans une atmosphère d'oxygène exempte d'eau et d'oxyde de soufre. Les anhydrides sulfureux et sulfuriques obtenus sont recueillis dans une solution neutre de nitrate d'argent. On titre les acides sulfurique et nitrique dans la solution obtenue avec de l'hydroxyde de sodium.

INTERFÉRENCES

Le chlore et le fluor produits durant la combustion des prises contenant des chlorures et des fluorures, interfèrent dans cette méthode parce qu'ils oxydent facilement l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique en présence d'eau. Cette réaction entraîne la formation d'acides fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique et donne lieu à des résultats élevés dans le dosage du soufre parce que l'acide fluorhydrique et l'acide nitrique qui sont produits par la réaction de l'acide chlorhydrique avec la solution de nitrate d'argent employé pour l'absorption des oxydes de soufre, sont également titrés par la solution d'hydroxyde de sodium (5). Les nitrates, le molybdène, l'arsenic, le sélénium et le tellure interfèrent parce qu'ils sont volatilisés sous forme d'oxydes durant la combustion du soufre; ils forment ensuite des composés acides solubles qui réagissent avec la solution de titrage (6,7).

La présence d'eau donne lieu à de faibles résultats dans le dosage du soufre, car l'eau réagit avec les oxydes de soufre pour former des acides qui se condensent dans le tube de sortie (7). On peut éliminer l'interférence due à l'humidité (H_2O-) en séchant la prise de 105-110°C avant le dosage du soufre. La méthode ne s'applique pas aux prises contenant de l'eau combinée (H_2O+).

La poussière d'oxyde de fer et une partie des oxydes acides volatiles (le trioxyde de molybdène par exemple) sont éliminées en faisant passer les oxydes de soufre à travers un tube de verre rempli d'ouate sèche. Une quantité de molybdène allant jusqu'à 1 % en masse ne fausse pas considérablement le résultat du dosage du soufre (2).

Une unité de purification renfermant de l'ascarite (amiante imprégnée d'hydroxyde de sodium) et du perchlorate de magnésium anhydre élimine respectivement les oxydes de soufre et l'eau de l'oxygène utilisé pour la combustion et comme gaz porteur.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode convient à l'analyse de prises contenant environ 0,01-5 % de soufre, mais des matières à plus fortes teneurs peuvent être analysées avec une précision acceptable si l'on utilise une solution d'hydroxyde de sodium plus concentrée (0,1-0,2 N par exemple) comme solution de titrage.

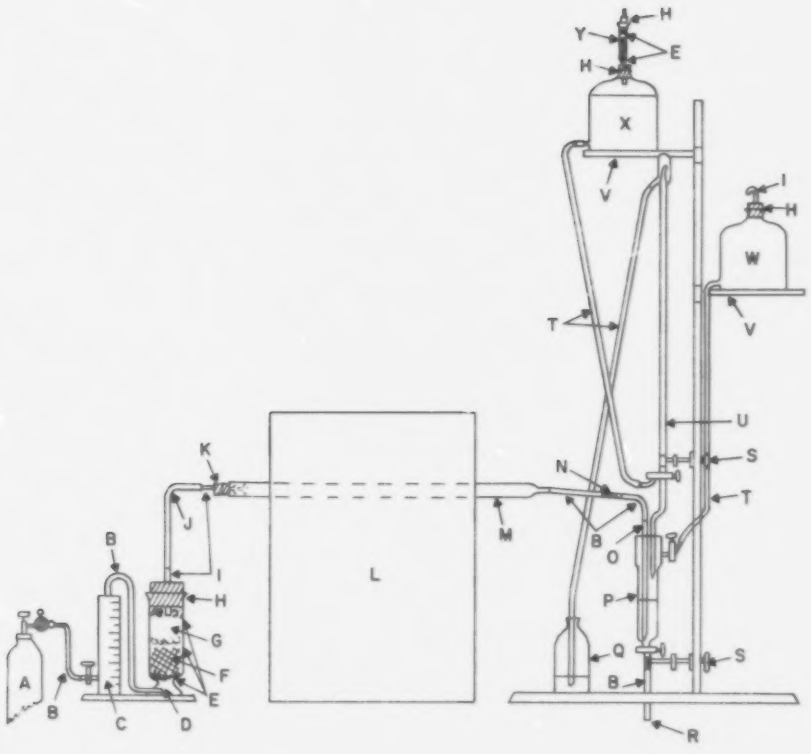

Fig. 1 - Appareil de dosage du soufre total par combustion directe

A - Cylindre d'oxygène détendeur à 2 étages

B - Tuyau en caoutchouc

C - Débitmètre d'oxygène

D - Unité de purification contenant de l'ascarite (20-30 mailles) et du perchlorate de magnésium anhydre (anhydrone)

E - Laine de verre

F - Ascarite

G - Perchlorate de magnésium anhydre

H - Bouchon en caoutchouc

I - Tube de verre

J - Tube de Tygon (d'environ 750 mm)

K - Bouchon en caoutchouc avec chicane à oxygène (déflecteur de chaleur)

L - Four électrique, à résistance avec réglages de température appropriés ou à induction avec dispositif indicateur du courant d'alimentation

M - Tube à combustion, pour hautes températures

N - Tube de verre capteur de fumées et de poussière rempli d'ouate sèche

O - Tube barboteur en verre

P - Récipient de titrage (d'environ 200 mL de capacité) jaugé à 65 mL

Q - Flacon collecteur du trop-plein pour l'hydroxyde de sodium

R - Tube de vidange du récipient de titrage

S - Pince

T - Tube de Tygon

U - Burette (du type Schellbach automatique) de 50 mL de capacité

V - Plateforme supportant un flacon

W - Flacon (brun) contenant la solution de nitrate d'argent

X - Flacon contenant la solution d'hydroxyde de sodium

Y - Tube de protection contre le dioxyde de carbone contenant de l'ascarite (20-30 mailles).

APPAREILLAGE

APPAREIL DE DOSAGE DU SOUFRE TOTAL PAR COMBUSTION DIRECTE. La figure 1 donne une illustration typique du montage. La documentation cite divers types d'appareils spécialisés existant dans le commerce (8), mais un montage approprié peut être facilement réalisé en laboratoire. Les recommandations générales suivantes indiquent les types d'appareils et d'accessoires connexes acceptables (9):

a) Appareil de combustion - On peut utiliser tout four électrique à tube pouvant fonctionner de façon continue à 1 425-1 450°C; la combustion peut être effectuée dans un four à résistance ou à induction. Avec un four à induction, il est nécessaire d'employer un rhéostat pour régler le courant d'alimentation de la bobine d'induction afin d'éviter de chauffer trop rapidement certains types de prises au début de la combustion. La zone de combustion du four à résistance doit avoir une longueur de 200-250 mm, et celle du four à induction doit être suffisante pour chauffer la prise adéquatement.

b) Tubes à combustion - Il faut que le tube à combustion soit de type réfractaire, à faible teneur en soufre (en zircon synthétique par exemple) pour pouvoir résister à la température de régime maximale sans devenir poreux et il devrait de préférence être effilé à un bout. On utilise généralement des tubes de 780 mm de long, d'un diamètre intérieur de 32 mm avec les fours à résistance.

c) Nacelles et couvercles de combustion - Les nacelles, creusets et couvercles (Remarque 1) utilisés avec les différents types de four devraient être essentiellement exempts de soufre. Avant usage, on devrait les calciner au préalable dans l'oxygène dans le tube à combustion, à une température de 1 425-1 450°C pendant au moins 2 minutes, puis les refroidir et les placer dans un dessicateur pour éviter toute absorption de fumée, ou de gaz sulfurés provenant de l'air.

d) Unité de purification de l'oxygène - La pureté de l'oxygène ne devrait pas être inférieure à 99,5 %. On devrait le faire passer à travers deux détenteurs (d'environ 200 et 14-28 kPa respectivement) ou par un détenteur à deux étages approprié pour assurer un débit convenable et constant. On devrait éliminer les oxydes de soufre et l'eau en faisant passer le gaz respectivement sur de l'ascarite et du perchlorate de magnésium anhydre.

e) Raccords - On recommande d'utiliser un raccord métallique à l'entrée du tube à combustion. Si l'on emploie un bouchon en caoutchouc (représenté sur la figure 1), il doit être protégé par des déflecteurs de chaleur, à double disque de préférence. Le raccord entre l'extrémité du tube à combustion et l'unité d'absorption et de titrage doit être aussi court et dénué de coudes que possible. Tous les bouchons et tuyaux en caoutchouc doivent être essentiellement exempts de soufre.

f) Unité d'absorption et de titrage - L'appareil (par exemple, l'unité de titrage Dietert représentée à la figure 1) devrait comprendre un récipient d'absorption et de titrage, d'un volume approprié et conçu pour permettre l'absorption complète des oxydes de soufre dans un faible volume de solution.

RÉACTIFS

SOLUTION MÈRE D'HYDROXYDE DE SODIUM 0,05 M. Placer 2,000 g d'hydroxyde de sodium dans un Erlenmeyer de 300 mL, et ajouter environ 100 mL d'eau et 0,1 g d'hydroxyde de baryum pour précipiter tout carbonate présent. Boucher et agiter jusqu'à la dissolution de l'hydroxyde de sodium et laisser reposer la solution pendant au moins 24 heures. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 42) et laver bien le papier avec de l'eau exempte de dioxyde de carbone. Diluer le filtrat à 1 litre avec de l'eau exempte de dioxyde de carbone et conserver dans un flacon en plastique.

SOLUTION ÉTALON D'HYDROXYDE DE SODIUM 0,005 M. Diluer 100 mL de solution 0,05 M à 1 litre avec de l'eau exempte de dioxyde de carbone et protéger la solution du dioxyde de carbone atmosphérique à

l'aide d'un tube de protection contenant de l'ascarite tel qu'indiqué sur la figure 1.

SOLUTION D'INDICATEUR AU XYLÈNE CYANOLE FF à 0,1 % *m/V*.

SOLUTION DE NITRATE D'ARGENT à 0,34 % *m/V*. Dissoudre 3,4 g de réactif dans environ 400 mL d'eau, ajouter des volumes de 7 mL de chacune des solutions de rouge de méthyle à 0,1 % et de xylène cyanole FF à 0,1 % et diluer à 1 litre avec de l'eau.

EAU (exempte de dioxyde de carbone) fraîchement bouillie et refroidie.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM

Étalonner la solution diluée d'hydroxyde de sodium 0,005 N en analysant une prise de 0,05-1 g d'un minerai de teneur en soufre connue, d'un même type et contenant environ la même quantité de soufre que la prise à analyser (Remarque 2), en suivant le mode opératoire décrit. Calculer l'équivalent en soufre (mg/mL) de la solution d'hydroxyde de sodium (Remarque 3).

MODE OPÉRATOIRE

Chauffer le four à 1 425-1 450°C et par le robinet supérieur du récipient de titrage P (fig. 1) placer 65 mL de la solution de nitrate d'argent à 0,34 % dans le récipient (Remarques 4 et 5).

Placer le tube barboteur O dans le récipient de titrage (Remarque 6), fermer l'extrémité d'admission du tube à combustion (Remarque 7) à l'aide du bouchon en caoutchouc K et faire passer de l'oxygène dans le tube avec un débit d'environ 1,5 litre par minute pendant 10-15 minutes pour chasser l'air et l'humidité de l'appareil. Maintenir le courant d'oxygène et à l'aide de la burette U, ajouter goutte à goutte une quantité suffisante de la solution étalon d'hydroxyde de sodium, jusqu'à la disparition de la coloration pourpre et que la solution devienne d'un vert clair. Noter le volume de solution de titrage nécessaire pour atteindre ce premier point de virage.

Ouvrir l'extrémité d'admission du tube à combustion et introduire rapidement dans le four une nacelle, couverte ou un creuset ouvert, préalablement calciné (Remarque 8), contenant 0,05-1 g d'échantillon pulvérisé sec (Remarques 9 et 10), renfermant jusqu'à environ 4 mg de soufre. Pousser la nacelle ou le creuset vers la partie centrale chaude à l'aide d'une tige d'acier et refermer immédiatement le tube. Maintenir l'arrivée d'oxygène dans le tube avec un débit d'environ 1,5 litre par minute pendant 5 minutes, puis, tout en maintenant le débit d'oxygène, titrer la solution dans le récipient de titrage pour obtenir le virage au vert clair (Remarque 11). Corriger le volume total de solution de titrage utilisé en retranchant le volume nécessaire à l'obtention du premier virage (Remarque 12).

REMARQUES

1. Le couvercle employé avec les nacelles utilisées dans le four à résistance est ordinairement un manchon, ouvert aux deux extrémités pour permettre la circulation libre de l'oxygène. Le couvercle des creusets utilisés dans certains fours à induction est du type rond et poreux. Il protège le tube à combustion en cas d'éclaboussures durant la combustion.
2. Puisque la proportion de soufre dégagée sous forme d'oxydes varie avec les différents échantillons et la teneur en soufre et puisque le dégagement des oxydes n'est pas assez complet, il faut que la solution d'hydroxyde de sodium soit titrée empiriquement, de préférence en utilisant la même masse d'un échantillon de type semblable, de teneur en soufre connue, et presque égale à celle de l'échantillon (1,3). Si l'on ne dispose pas d'un échantillon étalon de minerai d'une teneur en soufre presque semblable, on peut préparer un échantillon étalon adéquat en mélangeant des quantités appropriées d'échantillon étalons de teneurs en soufre supérieures et inférieures à la teneur voulue.

   Pour le dosage courant d'importantes quantités de soufre, n'exigeant pas une

grande décision, la solution d'hydroxyde de sodium peut être étalonnée par rapport à un échantillon quelconque de minerai (mais du même type de préférence) de teneur en soufre connue. La masse de l'échantillon étalon utilisé n'est pas nécessairement la même que celle de la prise à analyser, mais la teneur en soufre devrait être presque la même dans les deux cas.

3. Théoriquement, 1 mL de solution d'nydroxyde de sodium 0,005 M équivaut à 0,0602 mg de soufre, mais comme le dégagement des oxydes de soufre n'est pas assez complet (Remarque 2), l'équivalent en soufre trouvé sera légèrement inférieur à la valeur précédente. Que l'acide nitrique formé par la réaction de l'anhydride sulfurique avec l'eau soient titrés ou non, il n'en résulte aucune différence dans l'équivalent en soufre parce que le nombre de moles d'acide sulfurique et d'acide nitrique formées par mole de soufre durant les réactions précédentes (c'est-à-dire 2 moles et 1 mole respectivement) se combinent dans les deux cas à 2 moles d'nydroxyde de sodium (4).

4. Il faut que le volume de la solution de nitrate d'argent utilisée, le temps et la température de combustion et le débit d'oxygène, employés durant l'analyse de prise, soient les mêmes que pendant l'étalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium ou alors le résultat obtenu pour la prise sera inexact (3).

5. Au lieu d'effectuer l'absorption des oxydes de soufre dégagés dans une solution diluée de nitrate d'argent, l'anhydride sulfureux (et non l'anhydride sulfurique) peut être absorbé dans une solution diluée d'acide chlorhydrique-amidon-iodure de potassium; cette absorption est suivie d'une oxydation de l'anhydride en acide sulfurique par l'iode, produit au cours du titrage de la solution par une solution étalon d'iodate de potassium (2,3,6). L'anhydride sulfureux peut également être absorbé dans la solution précédente en présence d'un excès de solution étalon d'iodate de potassium; cette absorption est suive d'un titrage de l'excès d'iode libéré par une solution étalon de thiosulfate de sodium (1,10,11). L'anhydride sulfureux et l'annydride sulfurique peuvent également être absorbés dans une solution diluée de peroxyde d'hydrogène; cette absorption est suivie d'un titrage de l'acide sulfurique obtenu par une solution étalon d'hydroxyde de sodium ou de borate de sodium (2,6). Le chlore et le fluor interfèrent dans tous les titrages précédents.

6. Si les parois intérieures du récipient de titrage se couvrent d'une couche blanche de sulfate d'argent après de nombreuses analyses, le récipient peut être nettoyé avec de l'eau régale.

7. Si l'on utilise fréquemment le matériel de dosage du soufre, on devrait brûler tous les jours ou toutes les semaines, le résidu qui s'accumule dans la partie la plus froide du tube de combustion après avoir débranché le tube de sortie. On y parvient en déplaçant la partie la plus froide du tube vers la partie centrale chaude du four et en laissant passer le courant d'oxygène a travers le tube pendant 15-20 minutes. Si on laisse le résidu s'accumuler, la quantité d'oxydes de soufre formée est réduite durant la combustion car le résidu absorbe les oxydes de soufre (1,12).

8. Pour éviter la contamination possible et l'humidité des mains (Remarque 9) la nacelle ou le creuset et le couvercle pré-calcinés devraient être manipulés avec des pinces propres.

9. Il faut que la prise soit exempte d'humidité, sinon de faibles résultats pourraient résulter de la rétention des oxydes de soufre par la vapeur d'eau qui se condense dans le tube de verre N capteur ue fumées et de poussières jet dans les raccords de sortie en caoutchouc. Si l'on présume la présence d'humidité dans la prise, celle-ci doit être séchée à 105-110°C pendant 1 heure environ, avant le dosage du soufre. Les prises de masse connue, préablement sécnées, transférées dans

la nacelle ou le creuset devraient être recouvertes et placées dans un dessicateur jusqu'au moment de leur utilisation. Cette méthode permet également d'éviter la contamination de la prise par les poussières de l'atmospnère.

10. En cas de besoin (avec un four à induction par exemple), on peut employer des granulés d'étain (30 mailles) et des fragments ou de la poudre de fer à faible teneur en soufre comme accélérateurs pour favoriser la combustion et pour former une masse conductible (3). Avec ces fondants, il faut effectuer un essai à blanc, en utilisant la même quantité de fer et d'étain que pour la prise. Le résultat obtenu devrait être retranché de celui de l'analyse de la prise.
11. Si l'on ne peut obtenir un virage net, il faut changer la ouate contenue dans le tube capteur de poussières et de fumées H et le tube devrait être nettoyé et sécné. On ne devrait utiliser que de la ouate sèche manipulée avec des pinces propres.
12. L'étalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium avec des échantillons étalons appropriés, si nécessaire, et le dosage du soufre dans d'autres échantillons, peuvent être effectués en série à ce stade tel que décrit dans le mode opératoire, si le courant d'oxygène est maintenu durant toutes les analyses. On devrait employer une solution fraîche de nitrate d'argent pour chaque dosage.

CALCULS

L'équivalent en soufre (mg/mL) de la solution d'hydroxyde de sodium 0,005 M (S_{EQ})

$$= \frac{\text{masse du soufre dans l'échantillon étalon utilisé (mg)}}{V - v}$$

où:

V = volume total (mL) de solution d'nydroxyde de sodium nécessaire au dosage

v = volume (mL) de la solution d'nydroxyde de sodium nécessaire à l'obtention du premier virage

$$\% S = \frac{(V - v) \times S_{EQ}}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où:

V et v sont définis comme précédemment.

AUTRES APPLICATIONS

Cette métnode peut être employée pour doser le soufre dans le fer, l'acier et les alliages ferreux et non ferreux (2,4,6,13) et dans les minéraux et les roches silicatés et carbonatés, si des matériaux de référence sont disponibles et si l'on utilise du fer et de l'étain comme accélérateurs pour favoriser la combustion (10-12).

RÉFÉRENCES

1. Rice-Jones, W.G. "Sulfur in ores, concentrates and other metallurgical samples"; Anal Cnem, 25:1383-1385; 1953.

2. Green, H. "A Stoichiometric combustion method for determination of sulfur in cast iron"; Br Cast Iron Res Assoc J, 11:76-88; 1963.

3. American Society for Testing and Materials, "Chemical analysis of metals; sampling and analysis of metal bearing ores"; Am Soc Test Mater Book ASTM Stand Part 32:E395-70:965-967 (1971).

4. Swoboda, K. "Determination of sulfur in unalloyed steel, alloyed steel, cast iron and ferrous alloys by combustion in a stream of oxygen"; Z Anal Chem 77:269-277; 1929.

5. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry", (Part II); New York, Interscience; 7:20; 1961.

6. Pigott, E.C. "Ferrous analysis - modern practice and theory" (2nd ed); London, Chapman and Hall; 453-456, 459-461, 465; 1953.

7. Chapman, J.F. et Thackray, M. "Conductometric determination of sulfur in beryllium oxide ceramics using induction heating and peroxide absorption"; Anal Chem 40:202-204; 1968.

8. Nebesar, B. "Specialized instruments for the determination of sulfur by the combustion method - III"; J Chem Educ, 49:A63-A64, A66, A68, A70, A72; 1972.

9. Référence 3 ci-dessus; E50-68:p. 302-305.

10. Sen Gupta, J.G. "Rapid combustion methods for determining sulfur in rocks, ores and stony meteorites: a comparative study of the usefulness of resistance-type and induction furnaces": Anal Chim Acta 49:519-525; 1970.

11. Maxwell, J.A. "Rock and mineral analysis", New York, Interscience; 443-445; 1968.

12. Coller, M.E. et Leininger, R.K. "Determination of total sulfur content of sedimentary rocks by a combustion method"; Anal Chem 27:949-951; 1955.

13. Référence 3 ci-dessus; E76-56:p. 454-455; E350-71:p. 839-842.

DOSAGE DE L'ÉTAIN DANS LES MINERAIS ET PRODUITS DE TRAITEMENT PAR IODOMÉTRIE APRÈS RÉDUCTION PAR DU FER MÉTALLIQUE

PRINCIPE

La présente méthode basée sur la séparation de l'étain d'avec certains éléments de matrice en le précipitant sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium, puis sur la réduction de l'étain à l'état bivalent par du fer métallique dans une atmospnère exempte d'air et dans un milieu d'acide chlornydrique à environ 4,7 M. L'étain (II) obtenu est titré par l'iode (formé en milieu acide) dans une atmosphère de dioxyde de carbone en présence de thyodène (amidon soluble) comme indicateur interne (1).

Les équations correspondant à ces réactions sont les suivantes:

$$SnCl_4 + Fe \rightarrow SnCl_2 + FeCl_2$$
$$KIO_3 + 5KI + 6HCl \rightarrow 3I_2 + 3H_2O + 6KCl$$
$$SnCl_2 + I_2 + 2HCl \rightarrow SnCl_4 + 2HI$$

GÉNÉRALITÉS

La prise est décomposée par fusion avec du carbonate de sodium et du peroxyde de sodium. Le produit fondu est dissous dans le l'acide chlorhydrique dilué. L'étain, le fer et certains autres éléments sont en dernier lieu précipités sous forme d'oxydes hydratés par l'hydroxyde d'ammonium et séparés par filtration du cuivre, du molybdène et d'un peu de tungstène. Après la dissolution du précipité, on précipite de nouveau l'étain pour éliminer le molybdène et le cuivre occlus, et le précipité est dissous dans une solution diluée d'acides chlornydrique et fluorhydrique. L'étain dans la solution obtenue est en dernier lieu réduit par le fer métallique et titré par une solution d'iodate de potassium contenant de l'iodure de potassium.

INTERFÉRENCES

Le molybdène interfère dans le titrage de l'étain parce qu'il est réduit à un état d'oxydation inférieur par le fer métallique et est ensuite oxydé par l'iode. Le cuivre, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth interfèrent parce qu'ils sont réduits à l'état élémentaire et qu'ils masquent le point final du titrage (1-3).

On élimine l'interférence due au cuivre et au molybdène en séparant l'étain par précipitation sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium. Cette technique ne permet pas de séparer complètement le tungstène de l'étain, mais le composé bleu formé par réduction avec le fer ne réagit pas avec l'iode et n'interfère que s'il masque la couleur bleu du virage de l'iode-amidon (2,3).

De faibles quantités d'arsenic, d'antimoine et de bismuth et des quantités modérées d'autres éléments (par exemple le titane, le zirconium et l'aluminium) qui précipitent sous forme d'oxydes hydratés ou co-précipitent durant la séparation de l'étain par l'hydroxyde d'ammonium, n'interfèrent pas dans la réduction et le titrage subséquent de l'étain (2,3). On peut éviter l'interférence due aux grandes quantités d'arsenic, d'antimoine et de bismuth élémentaires qui se forment pendant la réduction en répétant la réduction, après l'élimination des éléments précipités par filtration (1).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode convient à l'analyse de prises contenant 1 % ou plus d'étain environ.

APPAREILLAGE

MONTAGE SERVANT À LA RÉDUCTION DE L'ÉTAIN. (Illustré à la figure 1).

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'IODATE DE POTASSIUM 0,05 N ($83,33 \times 10^{-4}$ M). Dissoudre 3,5670 g d'iodate de potassium, 10 g d'iodure de potassium et 2 g d'hydroxyde de sodium dans l'eau et diluer à 2 litres.

SOLUTION ÉTALON D'ÉTAIN à 2 mg/mL. Dissoudre 1,0000 g d'étain métallique de grande pureté en chauffant à feu doux dans un bécher de 400 mL

couvert, contenant 50 mL d'acide chlorhydrique concentré. Refroidir la solution obtenue, ajouter une fraction supplémentaire de 50 mL d'acide chlorhydrique concentré, transvaser la solution dans un flacon volumétrique de 500 mL et diluer au volume avec de l'eau.

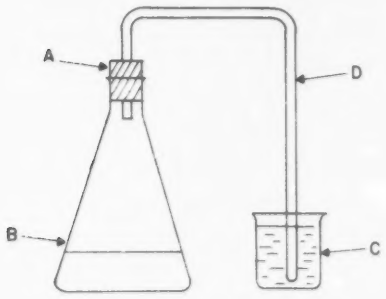

Fig. 1 - Montage servant à la réduction de l'étain

A - Bouchon de caoutchouc
B - Flacon de réduction (type Erlenmeyer de 500 mL)
C - Bécher (250 mL) contenant une solution saturée de bicarbonate de sodium.
D - Tube siphon en verre.

GRANULES DE FER, de grande pureté.

SOLUTION D'INDICATEUR DE THYODÈNE (AMIDON SOLUBLE) à 5 % *m/v*. Dissoudre 5 g de thyodène et 5 g d'iodure de potassium dans l'eau et diluer à 100 mL. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION DE TRICHLORURE D'ANTIMOINE À 1 % *m/v*. Dans de l'acide chlorhydrique concentré.

SOLUTION D'ACIDES CHLORHYDRIQUE ET FLUORHYDRIQUE à 50 % et 2 % *v/v* respectivement. Conserver dans un flacon en plastique.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 % *v/v*.

SOLUTION SATURÉE DE BICARBONATE DE SODIUM.

PASTILLES DE BICARBONATE DE SODIUM (600 mg).

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION D'IODATE DE POTASSIUM

Placer une partie aliquote de 20-50 mL de la solution étalon d'étain dans un Erlenmeyer de 500 mL servant à la réduction (fig. 1), ajouter une quantité suffisante d'acide chlorhydrique concentré pour assurer la présence de l'équivalent à 80 mL et diluer la solution à environ 200 mL avec de l'eau. Ajouter 5 g de granulés de fer et 5-10 gouttes de solution de trichlorure d'antimoine à 1 % (Remarque 1) et faire bouillir la solution à feu doux sur une plaque chauffante jusqu'à ce que la majeure partie des granulés de fer soit dissoute. Placer le bouchon en caoutchouc A muni du tube siphon sur le flacon, immerger l'extrémité du tube dans un bécher contenant la solution saturée de bicarbonate de sodium et continuer à faire bouillir la solution quelques minutes après la dissolution des granulés de fer restants (Remarque 2). Éloigner le flacon de la plaque chauffante en gardant l'extrémité du tube immergée dans la solution de bicarbonate de sodium. Refroidir la solution obtenue dans un bain d'eau à la température ambiante, puis dans un bain de glace (Remarque 3). Enlever le bouchon du flacon, ajouter 2 pastilles de bicarbonate de sodium (Remarque 4) et 10 mL de la solution de thyodène à 5 % et titrer immédiatement la solution avec la solution étalon d'iodate de potassium jusqu'à l'obtention de la couleur bleue de l'iode-amidon (Remarque 5). Corriger le résultat obtenue en retranchant celui d'un essai à blanc, amené par l'étape de réduction (Remarque 6). Déterminer la normalité de la solution d'iodate de potassium et calculer l'équivalent en étain (mg/mL) (1 mL de solution d'iodate de potassium 0,05 N $\triangleq$ 2,967 mg d'étain).

MODE OPÉRATOIRE

Placer 0,2-2 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à environ 150 mg d'étain et 3-4 g de carbonate de sodium et autant de peroxyde de sodium dans un creuset de 30 mL en zirconium. Mélanger bien, couvrir le mélange d'une mince couche de peroxyde de sodium, et faire fondre le

contenu à l'aide d'un chalumeau et chauffer le produit fondu au rouge pendant plusieurs minutes pour assurer la décomposition complète de la prise. Laisser refroidir le produit fondu pendant 5 minutes environ, puis placer le creuset et son couvercle dans un bécher de 600 mL (couvert) contenant 100 mL d'eau. À la fin de la réaction, enlever le creuset et son couvercle, après les avoir bien lavés avec de l'acide chlorhydrique concentré et de l'eau. Neutraliser la solution de façon approximative avec de l'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 5 mL en excès et diluer la solution à 400 mL avec de l'eau.

Faire bouillir la solution obtenue pendant environ 5 minutes pour chasser le dioxyde de carbone et le peroxyde d'hydrogène formés durant la phase d'acidification, puis en employant un papier tournesol, neutraliser la solution de façon approximative avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter les oxydes hydratés d'étain et de fer. Ajouter 5 mL d'hydroxyde d'ammonium en excès et laisser bouillir la solution pendant quelques minutes pour coaguler le précipité. Laisser déposer le précipité, puis filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 40) et rincer bien le bécher, le papier et le précipité à l'eau chaude. Jeter le filtrat et les solutions de lavage.

À l'aide d'un jet d'eau chaude, faire passer la plupart du précipité dans le bécher où la précipitation a été réalisée. Placer le bécher sous l'entonnoir et dissoudre la faible quantité de précipité restant sur le papier filtre avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 50 %. Rincer bien le papier à l'eau chaude pour enlever l'excès d'acide (Remarques 7 et 8). Si nécessaire, ajouter de l'acide chlorhydrique concentré en quantité suffisante pour dissoudre le précipité, puis ajouter 5 mL en excès, et précipiter de nouveau les oxydes hydratés tel que décrit précédemment. Filtrer la solution chaude à travers le papier filtre initial, rincer bien le bécher, le papier et le précipité à l'eau chaude, et faire passer de nouveau la plupart du précipité dans le bécher où la précipitation a eu lieu. Placer le bécher sous l'entonnoir et dissoudre le précipité restant sur le papier par lavages répétés avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 50 % et d'acide fluorhydrique à 2 %, puis à l'eau chaude, et jeter le papier.

Ajouter une quantité suffisante d'acide chlorhydrique concentré, équivalent à environ 80 mL, à la solution obtenue (Remarque 9) et transférer dans le flacon de réduction. Diluer la solution à environ 200 mL avec de l'eau et procéder à la réduction (Remarques 10 et 11) et au titrage subséquent de l'étain tel que décrit précédemment. Corriger le résultat obtenu pour l'échantillon en soustrayant celui d'un essai à blanc (Remarque 12).

REMARQUES

1. Le trichlorure d'antimoine catalyse la réduction de l'étain (IV) par le fer métallique (1).
2. Bien que l'étain (II) soit facilement oxydés, par l'air, à l'état tétravalent, le bouchage du flacon au début de la réduction n'est pas nécessaire parce que la vapeur qui se dégage durant l'ébullition empêche l'air de pénétrer. De plus, si le flacon est bouché à ce stade et si le tube de sortie est placé dans une solution de bicarbonate de sodium, l'acide chlorhydrique qui distille au cours de l'ébullition neutralisera la solution de bicarbonate.
3. Si l'on refroidit trop rapidement la solution, le bicarbonate de sodium peut parfois refluer dans le flacon de réduction. On peut éviter ce reflux en faisant passer un faible courant de dioxyde de carbone ou d'azote pour conserver une atmosphère exempte d'air dans le flacon durant la réduction et le refroidissement.
4. Le dioxyde de carbone formé par la dissolution des pastilles de bicarbonate de sodium dans la solution acide aide à chasser l'air du flacon pendant le titrage de l'étain (II).
5. Une fraction de 50 mL de la solution d'étain (c'est-à-dire 100 mg d'étain) nécessite 33,70 mL d'une solution de iodate de potassium à 0,05 N.
6. La teneur en soufre de blanc dépend de la masse et de la pureté du fer utilisé pour la réduction de l'étain.

7. On peut éliminer complètement l'excès d'acide en lavant le papier filtre à l'hydroxyde d'ammonium dilué. Il faut que l'excès d'acide soit enlevé du papier pour éviter la perte d'étain durant la filtration subséquente. On devrait employer le papier filtre initial durant la seconde filtration parce que de faibles quantités d'oxyde d'étain (IV) hydraté sont fortement retenues par les fibres de papier filtre (3); cet étain résiduel ne se dissout pas facilement lorsqu'on traite le précipité mixte d'oxydes hydratés restant sur le papier avec de l'acide chlorhydrique à 50 %. On élimine l'étain résiduel du papier après la seconde précipitation des oxydes hydratés en lavant le papier avec de l'acide chlorhydrique à 50 %. On élimine l'étain résiduel du papier après la seconde précipitation des oxydes hydratés en lavant le papier avec de l'acide chlorhydrique à 50 % contenant de l'acide fluorhydrique. Cette solution de lavage ne peut être utilisée pour dissoudre le précipité initial parce que le fluor complexe d'étain (IV) et par conséquent, empêcherait une nouvelle précipitation sous forme d'oxyde hydraté.
8. Il n'est peut-être pas nécessaire de précipiter de nouveau les oxydes hydratés, si la prise ne contient que de faibles quantités de cuivre, de molybdène et/ou de tungstène. Dans ce cas, dissoudre le précipité restant sur le papier filtre avec une solution d'acide chlorhydrique à 50 % et d'acide fluorhydrique à 2 % et procéder, tel que décrit, à la réduction et au titrage subséquent de l'étain.
9. Toute silice gélatineuse présente dans la solution peut être dissoute par addition de quelques gouttes d'acide fluorhydrique concentré.
10. La présence de tungstène ou de molybdène est indiquée durant la réduction par la coloration respectivement bleue ou brune de la solution.
11. Si la prise contient une quantité appréciable d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth (un concentré sulfuré par exemple), indiqué par la précipitation des éléments ou des métaux respectifs durant la réduction, faire bouillir à feu doux la solution jusqu'à la dissolution complète des granulés de fer. Filtrer la solution (papier filtre Whatman n° 541) dans un second flacon à réduction, et laver le flacon, le papier et le précipité avec de l'eau chaude. Jeter le papier et le précipité et répéter la réduction (Remarque 12).
12. Si l'on reprend l'étape de réduction, il faut que le résultat obtenu pour la prise soit corrigé en retranchant celui d'un essai à blanc traité de même façon (Remarque 6).

CALCULS

Normalité de la solution de iodate de potassium (N_{KIO_3})

$$= \frac{\text{Masse d'étain dans la partie aliquote analysée (g)}}{0{,}05935 \times (V - v)}$$

où:

V = volume (mL) de la solution d'iodate de potassium nécessaire au titrage de la prise

v = volume (mL) de la solution d'iodate de potassium nécessaire au titrage du blanc.

L'équivalent en étain (mg/mL) de la solution d'iodate de potassium (Sn_{EQ})

$$= N_{KIO_3} \times \frac{1}{2} \times 118{,}7$$

ou

$$= \frac{\text{Masse d'étain dans la partie aliquote utilisée (mg)}}{V - v}$$

où:

V et v sont définis comme précédemment

$$\% \text{ Sn} = \frac{(V_S - V_B) \times Sn_{EQ}}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de la solution d'iodate de potassium nécessaire au titrage de la prise

V_B = volume (mL) de la solution d'iodate de potassium nécessaire au titrage du blanc

% SnO_2 = 1,270 x % Sn

RÉFÉRENCES

1. McAdam, R.C. et Charette, D.J. "The determination of tin in ores and mill products (volumetric-potassium iodate method)"; Mineral Sciences Division Report MS 66-59; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1966.

2. Dupraw, W.A. "Determination of tin in titanium alloys"; Anal Chem 26:1642-1645; 1954.

3. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 287-292; 1953.

DOSAGE DE L'ÉTAIN SOUS FORME DE STANNITE OU DE KESTÉRITE AINSI QUE DE CASSITÉRITE DANS LES MINERAIS PAR LA MÉTHODE IODIMÉTRIQUE APRÈS DÉCOMPOSITION PAR DE L'ACIDE ACÉTIQUE CONTENANT DU NITRATE DE SODIUM

PRINCIPE

Cette méthode repose sur la décomposition sélective de la stannite (Cu_2FeSnS_4) et de la kestérite ($Cu_2ZnFeSnS_4$) par un mélange de nitrate de sodium et d'acide acétique glacial (1). L'étain, sous forme de stannite ou de kestérite, est ensuite réduit par du fer métallique dans un milieu d'acide chlorhydrique d'environ 4,7 M et dans une atmosphère sans air, puis dosé par titrage de l'étain (II) résultant par l'iodine (formé par la réaction de l'iodate de potassium et du iodure de potassium en milieu acide) dans une atmosphère de dioxyde de carbone en présence de thyodène (amidon soluble) comme indicateur interne (2,3). Sous forme de cassitérite (SnO_2) l'étain est dosé d'une façon semblable après décomposition de la matière insoluble par un processus de fusion.

Les réactions correspondant à la réduction et au titrage sont:

$$SnCl_4 + Fe \rightarrow SnCl_2 + FeCl_2$$
$$KIO_3 + 5KI + 6HCl \rightarrow 3I_2 + 3H_2O + 6KCl$$
$$SnCl_2 + I_2 + 2HCl \rightarrow SnCl_4 + 2HI.$$

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est chauffé avec du nitrate de sodium et de l'acide acétique glacial, et la cassitérite ainsi que la matière insoluble sont ensuite séparé par filtration. L'étain du filtrat, sous forme de stannite ou de kestérite, et celui qui se trouve dans la matière de peroxyde et de carbonate de sodium et dissolution du produit de fusion dans de l'acide chlorhydrique dilué, est finalement précipité sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium et séparé du cuivre, du molybdène et d'une partie de tungstène par filtration. L'étain est reprécipité afin d'éliminer le cuivre et le molybdène occlus et les précipités respectifs sont dissous dans une solution d'acide chlorhydrique-acide fluorhydrique dilué. L'étain dans les solutions résultantes est enfin réduit par le fer métallique et titré par une solution d'iodate de potassium contenant de l'iodure de potassium.

INTERFÉRENCES

Le mélange de nitrate de sodium et d'acide acétique glacial utilisé pour la décomposition sélective de la stannite ou de la cassitérite décompose aussi les autres minéraux sulfurés. La matière insoluble contient aussi d'autres minéraux en dehors de la cassitérite. En conséquences, tous les éléments (c'est-à-dire le cuivre, le molybdène, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth) qui interfèrent dans la méthode de dosage de l'étain par iodométrie volumétrique (p.560) interfèrent aussi dans cette méthode (1). L'interférence due à ces éléments peut être supprimée de la même façon que décrit dans la méthode ci-dessus.

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant 0,3 % environ ou plus d'étain sous forme de stannite ou de kestérite, ainsi que de cassitérite.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'IODATE DE POTASSIUM 0,05 N ($83,33 \times 10^{-4}$ M). Préparer la solution comme décrit dans la méthode de dosage de l'étain par iodométrie volumétrique (p.560).

SOLUTION ÉTALON D'ÉTAIN à 2 % mg/mL. Préparer la solution comme décrit dans la méthode de dosage de l'étain décrite ci-dessus.

SOLUTION D'INDICATEUR THYODÈNE (amidon soluble) à 5 % *m/V*. Préparer la solution comme décrit dans la méthode de dosage de l'étain ci-dessus.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION D'IODATE DE POTASSIUM.

Étalonner la solution par rapport à

l'étain pur comme décrit dans la méthode de dosage de l'étain par iodométrie volumétrique (p.561). Corriger le résultat obtenu en soustrayant la valeur obtenue pour une solution de blanc qui est utilisée parallèlement à l'étape de réduction. Calculer la normalité et l'équivalent en étain (mg/mL) de la solution d'iodate de potassium (1 mL de solution d'iodate de potassium 0,05 ≡ 2,967 mg d'étain).

MODES OPÉRATOIRES

Étain sous forme de stannite ou de kestérite

Selon la teneur prévue en étain sous forme de stannite ou de kestérite, ainsi que de cassitérite (Remarque 1), placer 0,1-2 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 600 mL sec. Ajouter 1 g de nitrate de sodium et 10 mL d'acide acétique glacial et mélanger bien en agitant le bécher doucement. Ajouter 60 mL supplémentaire d'acide acétique, puis chauffer le mélange à feu doux et évaporer la solution à environ 5 mL. Rincer les parois du bécher avec de l'eau, ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à environ 50 mL avec de l'eau (Remarque 2). Filtrer (papier Whatman n° 42) la solution résultante dans un bécher de 400 mL et transvaser quantitativement la substance insoluble sur le papier filtre. Laver le bécher et le papier bien avec de l'eau chaude. Conserver le papier filtre contenant la matière insoluble.

Diluer le filtrat à environ 200 mL avec de l'eau, puis à l'aide d'un papier tournesol, neutraliser la solution approximativement avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter les oxydes hydratés d'étain et de fer. Ajouter 5 mL d'hydroxyde d'ammonium en excès et bouillir la solution pour coaguler le précipité, puis procéder au filtrage et à la dissolution du précipité, à la reprécipitation de l'étain et du fer, si nécessaire, ainsi qu'à la réduction et au titrage de l'étain par une solution d'iodate de potassium 0,05 N comme décrit dans la méthode de dosage de l'étain par iodimétrie volumétrique (p.561). Corriger le résultat obtenu pour la solution échantillon en soustrayant la valeur obtenue pour une solution de blanc qui est amenée par l'étape de réduction.

Étain sous forme de cassitérite

Placer le papier filtre contenant la substance insoluble dans un creuset en zirconium de 30 mL et brûler le papier à basse température. Refroidir le creuset et ajouter des portions de 3 g de peroxyde et de carbonate de sodium. Mélanger bien, puis procéder à la fusion et à la dissolution du produit de fusion, à la séparation de l'étain sous forme d'oxyde hydraté et à la réduction ainsi qu'au dosage de l'étain comme décrit dans la méthode présentée ci-dessus.

REMARQUES

1. Si la teneur totale en étain de l'échantillon est connue ou si elle a été déterminée précédemment par la méthode de dosage de l'étain par iodimétrie volumétrique (p.560), le dosage de l'étain sous forme de cassitérite dans la matière insoluble n'est pas nécessaire car on peut calculer cette teneur en faisant la différence entre la teneur totale en étain et la quantité présente sous forme de stannite ou de kestérite (1).
2. Le soufre qui est produit pendant la décomposition des éléments sulfurés de l'échantillon reste dissous dans l'acide acétique. Cependant, il précipite sous une forme très fine lorsque l'on ajoute de l'eau (1).

CALCULS

$$\% \text{ Sn} = \frac{(V_S - V_S) \times Sn_{EQ}}{\text{masse de l'échantillon (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de solution d'iodate de potassium nécessaire pour la solution d'échantillon

V_B = volume (mL) de solution d'iodate de potassium nécessaire pour la solution de blanc

RÉFÉRENCES

1. Steger, H.F. "Determination of tin as stannite-kesterite and cassiterite in ore"; Talanta; 22:543-544; 1975.

2. Dupraw, W.A. "Determination of tin in titanium alloys"; Anal Chem 26:1642-1645; 1954.

3. McAdam, R.C. et Charette, D.J. "The determination of tin in ores and mill products (volumetric-potassium iodate method)"; Minerals Science Division Report MS 66-59; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1966.

DOSAGE DU TITANE DANS LES MINERAIS DE TITANE, LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT ET LES SCORIES PAR TITRAGE AVEC LE SULFATE AMMONIACAL FERRIQUE APRÈS RÉDUCTION PAR L'ALUMINIUM MÉTALLIQUE

PRINCIPE

Le titane est séparé de certains éléments de la matrice par précipitation sous forme d'oxyde hydraté par l'hydroxyde d'ammonium ou l'hydroxyde de sodium. On procède ensuite à la réduction du titane à l'état trivalent par l'aluminium métallique dans un milieu d'acides chlorhydrique et sulfurique et dans une atmosphère exempte d'air. On dose le titane par titrage du titane (III) obtenu avec du sulfate ammoniacal ferrique, dans une atmosphère d'azote en présence de thiocyanate de potassium comme indicateur interne (1,4).

Les équations correspondant aux réactions sont les suivantes:

$$6Ti(SO_4)_2 + 2Al \rightarrow 3Ti_2(SO_4)_3 + Al_2(SO_4)_3$$

$$Ti_2(SO_4)_3 + 2FeNH_4(SO_4)_2 \rightarrow 2Ti(SO_4)_2 + 2FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4.$$

GÉNÉRALITÉS

Les échantillons qui ne contiennent pas de chrome ou de vanadium sont décomposés par fusion avec un mélange de carbonate de sodium et de tétraborate de sodium. Le produit de fusion est dissout dans de l'acide sulfurique dilué, et le titane ainsi que le fer sont précipités sous forme d'oxydes hydratés par l'hydroxyde d'ammonium et séparés du platine et du cuivre par filtration. Le précipité est dissous et le titane dans la solution obtenue est enfin réduit par l'aluminium métallique et titré avec une solution de sulfate ferrique ammoniacal.

Les échantillons contenant du chrome ou du vanadium sont décomposés par fusion avec un mélange du peroxyde et de l'hydroxyde de sodium. Le produit fondu est traité par digestion dans de l'eau et le titane est séparé du chrome et du vanadium par filtration. Le titane est ensuite précipité de nouveau par l'hydroxyde de sodium pour éliminer des éléments occlus et le précipité est dissous dans l'acide sulfurique dilué. En absence du cuivre ou d'une grande quantité de nickel, le titane est réduit et dosé tel que décrit ci-dessus. Si ces éléments sont présents, on sépare le titane d'eux par précipitation sous forme d'oxydes hydratés avec l'hydroxyde d'ammonium.

INTERFÉRENCES

Le vanadium, l'étain, le chrome, le molybdène, le platine, le tungstène, le niobium et l'uranium interfèrent au dosage du titane car ils sont réduits aux niveaux de valence inférieurs par l'aluminium métallique et ils sont par suite oxydés par le sulfate ferrique ammoniacal. Le cuivre, l'arsénique et l'antimoine sont réduits à l'état métallique et ils interfèrent pendant le titrage en masquant le virage orange ou faiblement rouge de thiocyanate de fer (III).

Une quantité importante de nickel peut interférer car sa couleur peut masquer le point de virage.

On élimine l'interférence due au cuivre, au molybdène, au platine et à une quantité importante de nickel en séparant le titane de ses éléments ainsi que d'autres éléments (cobalt, zinc, cadmium, calcium, magnésium, manganèse et un peu de tungstène) en le précipitant sous forme de oxyde hydraté par hydroxyde d'ammonium à partir d'un milieu de chlorure d'ammonium (5). De la même façon, on élimine l'interférence due au chrome (VI) et vanadium (V), ainsi qu'au molybdène (VI) et au tungstène (VI), (après fusion de l'échantillon avec du peroxyde et de l'hydroxyde de sodium et digestion du produit de fusion dans de l'eau) en séparant l'oxyde hydraté de titane de ses éléments ainsi que d'autres éléments (arsenic, antimoine et étain) par filtration (5,6). On évite l'interférence causée par l'arsenic, l'antimoine et l'étain, en les volatilisant sous forme de bromures à partir d'un milieu d'acides bromydrique sulfurique.

L'uranium et le niobium interfèrent dans cette méthode car ils ne sont pas séparés du ti-

tane dans le cadre des processus de séparation décrits précédemment.

CHAMP D'APPLICATION

La méthode s'applique aux prises contenant 0,5 % de titane ou plus environ.

APPAREILLAGE

APPAREIL DE RÉDUCTION DU TITANE. Voir la figure 1.

AGITATEUR MAGNÉTIQUE AVEC BARREAU RECOUVERT DE TÉFLON.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE SULFATE AMMONIACAL FERRIQUE 0,05 N (0,06 M). Placer 28,9326 g de sulfate ammoniacal ferrique dodécahydraté [$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] dans un bécher de 600 mL, ajouter environ 300 mL d'eau et 50 mL d'acide sulfurique à 50 % et agiter pour dissoudre le sel. Transvaser la solution obtenue dans un flacon volumétrique de 1 litre et diluer au volume avec de l'eau. Faire barboter de l'azote dans la solution pendant 10-15 minutes avant l'usage pour éliminer l'oxygène dissous.

SOLUTION D'INDICATEUR AU THYOCYANATE DE SODIUM à 45 % *m/v*. Éliminer l'oxygène avant de l'utiliser, comme décrit ci-dessus.

FIL OU FEUILLE D'ALUMINIUM, de grande purité.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % et 2 % *V/V*.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM, à 5 % *m/V*.

HYDROXYDE D'AMMONIUM à 2 % *V/V*.

AZOTE (exempt d'oxygène).

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE SULFATE AMMONIACAL FERRIQUE

Placer 0,2000 g de bioxyde de titane pur dans un Erlenmeyer à réduction de 500 mL (fig. 1),

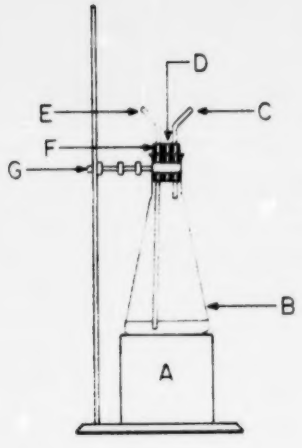

Fig. 1 - Appareil de réduction du titane

A - Élément chauffant
B - Flacon de réduction - type Erlenmeyer 500 mL
C - Tube de sortie de l'azote
D - Passage de la burette - 50 mL
E - Tube d'entrée de l'azote
F - Bouchon en caoutchouc
G - Pince

ajouter 8 g de sulfate d'ammonium et 20 mL d'acide sulfurique concentré et chauffer le mélange au-dessus d'une flamme nue jusqu'à décomposition complète. Laisser refroidir le flacon et son contenu à la température ambiante, puis ajouter avec soin 200 mL d'eau par petites fractions. Ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré, et faire bouillir pendant quelques minutes. Éloigner le flacon du brûleur et agiter doucement pour chasser la vapeur surchauffée. Laisser refroidir la solution à la température ambiante et ajouter un barreau magnétique recouvert de Téflon. Ajouter 3 g d'aluminium en fil ou en feuille (Remarque 1), que l'on enroule pour faciliter son insersion dans le flacon, et boucher celle-ci immédiatement avec le bouchon en caoutchouc muni des tubes d'entrée et de sortie d'azote. Faire barboter de l'azote dans la solution au débit de 0,5 L/min environ, et

chauffer la solution à feu doux (Remarque 2) jusqu'à ce que tout l'aluminium métallique soit dissous. Continuer de faire barboter l'azote et refroidir la solution à une température inférieure à 60°C (Remarque 3) dans un bain d'eau froide, puis placer un agitateur magnétique sous le flacon. À l'aide d'une pipette ajouter 3 mL de solution de thiocyanate de sodium à 45 % exempt d'oxygène par l'ouverture percée dans le bouchon en caoutchouc, puis insérer l'extrémité de la burette contenant la solution de titrage. Titrer la solution résultante avec une solution étalon de sulfate d'ammonium ferrique exempt d'oxygène jusqu'au point de virage orange clair ou rose pâle (Remarque 4). Corriger le résultat obtenu en retranchant celui d'un essai à blanc (Remarque 5). Déterminer la normalité de la solution de sulfate ammoniacal ferrique et calculer l'équivalent en titane (mg/mL) (1 mL de solution de sulfate ammoniacal ferrique $\underline{=}$ 2,874 mg de titane).

MODES OPÉRATOIRES

Dans cette méthode, on effectue un essai à blanc parallèlement à l'analyse des prises.

A - En l'absence de chrome et de vanadium

Placer 0,2-1 g d'échantillon pulvérisé (Remarque 6) contenant jusqu'à 100 mg environ de titane et 150 mg de fer (Remarque 7) dans un creuset en platine de 30 mL et calciner l'échantillon dans un four à moufle à 800-900°C pendant 5-10 minutes. (Remarque 8). Refroidir le creuset, ajouter 5 g de carbonate de sodium anhydre et autant de tétraborate de sodium (Remarque 9) et mélanger bien. Couvrir le creuset avec un couvercle en platine, chauffer à basse température pendant environ 5 minutes, puis fondre le mélange à 900-1 000°C pendant environ 10 minutes. Enlever le couvercle et remuer le creuset pour répartir le produit de fusion en couche mince le long des parois, puis laisser le creuset et le produit de fusion refroidir. Placer le creuset et le couvercle dans un bécher de 400 mL couvert, contenant environ 60 mL d'eau et 40 mL d'acide sulfurique à 50 %. Chauffer, si nécessaire, la solution à feu doux pour dissoudre le produit de fusion, puis enlever le creuset et le couvercle après les avoir bien lavés avec de l'eau chaude (Remarque 10).

Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré à la solution résultante (Remarque 11) et la neutraliser approximativement avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré pour précipiter les oxydes hydratés de fer et de titane. Ajouter 5 mL en excès et bouillir la solution pour coaguler le précipité. Laisser le précipité reposer, puis filtrer (papier Whatman n° 40) la solution et laver le précipité 6-8 fois avec de l'hydroxyde d'ammonium à 2 % chaud. Jeter le filtrat et les solutions de lavage (Remarques 12 et 13).

Placer le papier contenant le précipité dans le bécher dans lequel la précipitation a eu lieu et ajouter 20 mL d'acide nitrique concentré et 15 mL d'acide sulfurique à 50 %. Couvrir le bécher et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour détruire le papier filtre, puis ajouter 0,5 mL environ d'acide perchlorique concentré à la solution chaude et chauffer la solution jusqu'à ce qu'elle devienne jaune pâle. Refroidir la solution à la température ambiante, puis enlever le couvercle et évaporer la solution jusqu'au dégagement de fumées denses d'anhydride sulfurique. Refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau (Remarque 14) et évaporer à nouveau la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour s'assurer de l'élimination complète de l'acide perchlorique. Refroidir la solution et ajouter des portions de 25 mL d'eau (Remarque 15) et d'acide sulfurique à 50 %, puis transvaser la solution dans un flacon de réduction de 500 mL et ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré. Diluer la solution résultante à environ 250 mL avec de l'eau, ajouter un barreau magnétique recouvert de Téflon, puis procéder à la réduction et au titrage du titane comme décrit ci-dessus. Corriger le résultat obtenu pour la solution d'échantillon en soustrayant la valeur obtenue pour la solution de blanc de réactif.

B - En présence de chrome ou de vanadium

Placer 0,2-1 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à 100 mg environ de titane dans un creuset en zirconium de 30 mL, ajouter une

masse en excès huit fois supérieure de peroxyde de sodium et mélanger bien. Ajouter 5 ou 6 pastilles d'hydroxyde de sodium et faire fondre avec précaution le mélange au-dessus d'une flamme libre jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement décomposé. Laisser le produit de fusion refroidir pendant environ 5 minutes, puis placer le creuset dans un bécher de 400 mL couvert contenant environ 100 mL d'eau. Lorsque la réaction subséquente prend fin, enlever le creuset après l'avoir lavé avec une petite quantité d'acide sulfurique à 2 % de d'eau.

Bouillir la solution résultante pendant 20 minutes environ pour décomposer le peroxyde en excès. Laisser le précipité reposer, puis filtrer (papier Whatman n° 40) la solution et laver le bécher, le papier et le précipité bien avec de la solution d'hydroxyde de sodium à 5 % chaude. Jeter le filtrat et les solutions de lavage (Remarque 16). À l'aide d'un jet d'eau, transférer la plupart du précipité dans le bécher initial et ajouter suffisamment d'acide sulfurique à 50 % pour dissoudre le précipité et fournir un léger excès. Diluer la solution à environ 100 mL avec de l'eau et la neutraliser approximativement avec la solution d'hydroxyde de sodium à 5 %. Verser la solution dans un bécher de 400 mL contenant 100 mL de la solution d'hydroxyde de sodium à 5 % chaude pour reprécipiter le titane. Laver le bécher trois fois avec des portions de 10 mL d'acide sulfurique à 2 % et ajouter les solutions de lavage à la solution résultante. Bouillir la solution pendant quelques minutes, la laisser reposer pendant environ 15 minutes, puis la filtrer avec le même papier filtre et laver le bécher, le papier et le précipité bien avec la solution d'hydroxyde de sodium à 5 % chaude. Jeter le filtrat et les solutions de lavage.

En l'absence de cuivre et de grande quantité de nickel, placer le papier contenant le précipité dans le bécher dans lequel la précipitation a eu lieu et procéder à la dissolution du papier et du précipité, à la destruction de la matière organique et à la réduction ainsi qu'au dosage du titane comme décrit dans le Mode opératoire A.

En présence de cuivre ou d'une grande quantité de nickel, transvaser à l'aide d'un jet d'eau la plupart du précipité dans le bécher dans lequel la précipitation a eu lieu. Ajouter suffisamment d'acide sulfurique à 50 % pour dissoudre le précipité et pour assurer un léger excès, puis procéder à la séparation par l'hydroxyde d'ammonium, à l'aide du même papier filtre, ainsi qu'au dosage du titane comme décrit dans le Mode opératoire A.

REMARQUES

1. It faut utiliser à peu près la même masse de feuille ou fil d'aluminium pour l'étalonnage et aux essais subséquents sinon la correction correspondant au blanc de réactif (Remarque 5) devra être déterminée en fonction du volume de la solution de titrage par rapport à la masse d'aluminium. Si possible, il est préférable d'utiliser du fil plutôt que les feuilles d'aluminium car la longeur correspondant à une portion de 3 g peut facilement être déterminée. La même longueur de fil doit être utilisée par la suite (3,4).
2. Si la réaction devient trop violente, il faut refroidir périodiquement la solution en plaçant le flacon dans un bécher contenant de l'eau froide. Lorsque la réaction est presque terminée, il faut remuer le flacon pour s'assurer que le mélange est bien fait et la réduction est totale.
3. La décomposition de l'indicateur au thiocyanate de sodium se fait à une température supérieure à 70°C (1).
4. Une fraction de 0,200 g de bioxyde de titane (c'est-à-dire 119,9 mg de titane) nécessite 41,72 mL de solution de sulfate ammoniacal ferrique 0,06 N.
5. Il est nécessaire d'apporter une correction en utilisant un blanc de réactif pour éliminer l'erreur due à la présence de faibles quantités de titane et d'étain dans l'aluminium métallique. On ne devrait pas employer d'aluminium métallique contenant du cuivre, de l'arsenic ou de l'antimoine comme réducteur parce que ces éléments sont réduits à l'état élémentaire et interfèrent par la suite dans le titrage masquant le point de virage (1).

6. En l'absence de silicates de titane ainsi que de cuivre, d'arsenic, d'antimoine, d'étain, de plomb et de molybdène, l'échantillon peut être décomposé directement dans un flacon de réduction sec par fusion au-dessus d'une flamme libre pendant environ 30 minutes avec 15 g de pyrosulphate de potassium. Après avoir refroidi le produit de fusion, ajouter 40 mL d'acide sulfurique à 50 % et 20 mL d'acide chlorhydrique concentré, et diluer la solution à environ 250 mL avec de l'eau. Chauffer à feu doux pour dissoudre le produit de fusion, puis refroidir la solution et procéder comme décrit à la réduction et au dosage du titane.
7. Les échantillons qui contiennent plus de 150 mg environ de fer ne sont pas faciles à utiliser dans cette méthode en raison du grand volume de précipité mixte d'oxydes hydratés de titane et de fer.
8. La calcination de l'échantillon oxyde toutes les substances réductrices (par ex. les matières carbonées et la pyrite) qui pourraient attaquer le creuset en platine pendant l'étape de fusion.
9. Il peut être préférable d'utiliser un mélange à 50 % en masse de carbonate et de tétraborate de sodium pour la fusion de l'échantillon, en particulier s'il faut analyser un nombre important d'échantillons.
10. La solution d'échantillon peut aussi servir au dosage du fer comme décrit dans le mode opératoire A (p.484) de la méthode volumétrique de dosage du fer total par le dichromate de potassium - réducteur argent si elle est diluée à un volume donné (200 ou 250 mL) avec de l'eau et des parties aliquotes convenables de la solution résultante sont prises pour doser le titane et le fer. Si l'on doit doser le fer, il faut prendre soin de maintenir les conditions d'oxydation tout au long du processus de fusion, sinon le fer et d'autres éléments facilement réductibles (par ex. le plomb et le zinc) formeront des alliages avec le platine du creuset. On peut s'assurer de la présence d'une atmosphère oxydante pendant la fusion en utilisant le four à moufle en commençant à froid ou à une température inférieure à 500°C, puis en le chauffant graduellement à la température désirée, c'est-à-dire 900-1 000°C.
11. Il doit y avoir environ 10 mL d'acide chlorhydrique concentré pour fournir suffisamment de chlorure d'ammonium (c'est-à-dire 2-3 % *m/V*) qui se forme au cours de la neutralisation de la solution par hydroxyde d'ammonium, afin de conserver le calcium, le magnésium et le manganèse en solution pendant l'étape subséquente de la séparation du titane par l'hydroxyde d'ammonium. Un mL d'acide chlorhydrique concentré produit 0,625 g de chlorure d'ammonium.
12. Il est recommandé de procéder à cette étape de séparation pour éliminer tout le platine qui peut avoir été introduit dans le produit de fusion au cours de la fusion de l'échantillon dans le creuset en platine (5).
13. Si l'échantillon contient une quantité significative de cuivre ou de molybdène, il est recommandé de reprécipiter l'oxyde de titane hydraté afin de s'assurer de l'élimination complète de tous ces éléments éventuellement occlus par le précipité. Dans ce cas, transvaser la plupart du précipité dans le bécher initial à l'aide d'un jet d'eau. Ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre le précipité et assurer la présence d'un léger excès, puis reprécipiter le titane et le fer, filtrer la solution sur le même papier filtre et procéder comme décrit.
14. Si l'échantillon contient de l'arsenic, de l'antimoine ou de l'étain, il faut les éliminer par volatilisation sous forme de bromures de la façon suivante:

    Ajouter 5-10 mL d'acide bromhydrique concentré et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir la solution et rincer les parois du bécher avec de l'eau. Ajouter encore 5 mL d'acide bromhydrique, et évaporer à nouveau la solution aux fumées d'anhydride sulfurique, puis procéder comme décrit.
15. En présence de sulfate de plomb, filtrer la

solution (papier Whatman n° 42) dans le flacon de réduction et laver le bécher, le papier et le précipité bien avec de l'acide sulfurique à 2 %. Jeter le papier et le précipité. Le sulfate de plomb interfère car il est partiellement réduit, pendant l'étape de réduction, à la forme métallique qui ne se redissout pas facilement et rend le point de virage moins évident, tout en causant une erreur dans le dosage du titane en raison de la réduction graduelle du fer ferrique de la solution de titrage (3,4).

16. La reprécipitation subséquente de titane n'est peut-être pas nécessaire si l'échantillon ne contient que de petites quantités de chrome, de vanadium ou de molybdène. Dans ce cas, procéder comme décrit, selon la présence ou l'absence de cuivre ou de nickel.

CALCULS

Normalité de la solution de sulfate ammoniacal ferrique $[N_{FE(III)}]$

$$= \frac{\text{masse de dioxyde de titane (g)}}{0,07990 \times (V-v)}$$

où:

V = volume (mL) de solution de sulfate ammoniacal ferrique nécessaire au titrage du dioxyde et du titane

v = volume (mL) de solution de sulfate ammoniacal ferrique nécessaire au titrage du blanc.

Équivalent en titane (mg/mL) de la solution de sulfate ammoniacal ferrique (Ti_{EQ})

$$= N_{Fe(III)} \times 47,90$$

$$\% \text{ Ti} = \frac{(V_S - V_B) \times Ti_{EQ}}{\text{masse de l'échantillon (mg)}} \times 100$$

V_S = volume (mL) de la solution de sulfate ammoniacal ferrique nécessaire pour la solution d'échantillon

V_B = volume (mL) de solution de sulfate ammoniacal ferrique nécessaire pour la solution de blanc

$$\% TiO_2 = 1,668 \times \% \text{ Ti}$$

AUTRES APPLICATIONS

La méthode peut être employée pour doser le titane dans les pigments de dioxyde de titane, après la décomposition de l'échantillon par l'acide sulfurique concentré et le sulfate d'ammonium (1). Elle peut aussi servir à l'analyse des céramiques au zirconate de plomb-titanate de plomb utilisées en électronique.

RÉFÉRENCES

1. Rahm, J.A. "Determination of titanium in pigments and ores"; Anal Chem; 24:1832-1833; 1952.

2. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 5:30-34; 49-51; 1961.

3. Hitchen, A. "The determination of titanium in lead zirconate-lead titanate electronic ceramics: a comparison of titrimetric methods with polarographic and differential spectrophotometric methods"; Extraction Metallurgy Division Bulletin TB 153; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1972.

4. Hunt, G.A., Guest, R.J., Ingles, J.C., Hitchen, A. et Barkley, D.J. "A manual of analytical methods used by the Canadian mining industry" (Part 2); Extraction Metallurgy Division Report EMI 74-14; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 222-230; 1974.

5. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I. "Applied inorganic analysis" (2nd ed); New York, Wiley; 387-389; 1953.

6. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York, Wiley; 81-85; 1938.

DOSAGE DE L'URANIUM DANS LES OXYDES, LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE PAR LE DICHROMATE DE POTASSIUM

PRINCIPE

Cette méthode (1-3) repose sur la méthode de Davies et Gray (4); elle implique la séparation de l'uranium de certains éléments de matrice, si nécessaire, par extraction sous forme de nitrate et réduction subséquente de l'uranium (VI) à l'état tétravalent par le sulfate ferreux dans un milieu d'acide phosphorique 8 M. L'excès de réducteur est oxydé de façon sélective par l'acide nitrique en présence de molybdène comme catalyseur, ainsi que d'acide sulfamique qui empêchent l'oxydation du fer (II) en excès. L'uranium est dosé par titrage potentiométrique de l'uranium (IV) résultant par le dichromate de potassium dans un milieu d'acide phosphorique 4 M (environ) - acide sulfurique 0,7 m en présence de sulfate de vanadyl comme catalyseur.

Les réactions correspondantes de ces processus sont:

$$UO_2^{+2} + Fe^{+2} + 4H^+ \rightarrow U^{+4} + Fe^{+3} + 2H_2O$$

$$Fe^{+2} + NO_3^- + 2H_+ \rightarrow Fe^{+3} + NO_2^- + H_2O$$

$$NO_2^- + NH_2SO_3H \rightarrow N_2 + HSO_4^- + H_2O$$

$$3U^{+4} + Cr_2O_7^{-2} + 2H^+ \rightarrow 3UO_2^{+2} + 2Cr^{+3} + H_2O$$

GÉNÉRALITÉS

Les minerais de faible qualité sont décomposés par fusion avec du fluoborate de sodium. Le produit de fusion est dissous dans de l'acide sulfurique ou nitrique dilué, ou traité par les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et sulfurique, et la solution est évaporée aux fumées de l'anhydride sulfurique. À moins que l'échantillon ne contiennent de l'argent, du bismuth, du zirconium, du platine ou une quantité modérée de vanadium ou de manganèse, l'uranium de la solution résultante est finalement réduit par du sulfate ferreux et titré avec une solution du dichromate de potassium. En présence de l'un ou de plusieurs des éléments ci-dessus, l'uranium est séparé d'eux par extraction du nitrate d'uranyl dans une solution de l'oxyde de tri-n-octylphophine dans le cyclohexane à partir d'un milieu d'acide nitrique-fluorure de sodium-acide ascorbique. L'uranium dans l'extrait est finalement transformé en sulfate d'uranium et dosé comme décrit ci-dessus.

Les concentrés d'uranium sont décomposés par les acides fluorhydrique et perchlorique, et les oxydes par les acides nitrique et sulfurique. Les solutions sont respectivement évaporées aux fumées d'acide perchlorique et d'anhydride sulfurique, et l'uranium est dosé comme décrit ci-dessus.

INTERFÉRENCES

Le vanadium interfère dans le dosage de l'uranium car il est réduit à l'état trivalent par le sulfate ferreux pendant l'étape de réduction. Ceci entraîne un résultat élevé pour l'uranium car le vanadium (III) n'est pas complètement oxydé en vanadium (IV) pendant la réoxydation de l'excès d'ion ferreux par l'acide nitrique en présence du molybdène comme catalyseur. Le vanadium (III) qui reste est ensuite oxydé par le dichromate de potassium. S'il est présent en grande quantité, le manganèse interfère aussi probablement parce qu'il est oxydé à un état de valence plus élevé pendant la réoxydation de l'excès de réducteur par l'acide nitrique. Cependant l'échantillon peut contenir jusqu'à 5 mg environ de vanadium et 20 mg de manganèse sans que cela n'entraîne d'erreur notable dans le dosage de l'uranium (1,2,4).

L'argent entraîne un résultat élevé pour l'uranium car il est réduit à l'état métallique qui réduit le fer (III) de la solution pendant l'étape de titrage (2,4). Le molybdène n'interfère pas en l'absence d'acide nitrique. Cependant, il provoque un résultat faible en présence d'acide nitrique car il catalyse et entraîne l'oxydation prématurée du fer (III) par l'acide nitrique pendant l'étape de réduction. Il en résulte une réduction incomplète de l'uranium (VI) (1,4). On peut éviter l'interférence due à l'acide nitrique ainsi qu'au chlorure, au bromure

et à l'iodure en les éliminant par évaporation de la solution échantillon aux fumées d'anhydride sulfurique pendant l'étape de décomposition de l'échantillon. Le bismuth et le zirconium interfèrent car ils forment des composés d'hydrolyse insolubles avant ou pendant l'étape de titrage (2). À l'exception du rhodium, les métaux de la famille du platine entraînent des résultats élevés pour l'uranium (2,5). L'interférence de tous ces éléments ci-dessus peut être évitée en séparant l'uranium de ces éléments en l'extrayant sous forme de nitrate dans une solution de l'oxyde de tri-n-octylphophine dans le cyclohexane à partir d'un milieu d'acide nitrique 2 M contenant du fluorure de sodium et de l'acide ascorbique comme agents respectifs de complexation et de réduction (3,6).

Il peut y avoir jusqu'à 200 mg au moins d'arsenic, de calcium, de cérium, de cadmium, de cobalt, de cuivre, de magnésium, de nickel, de plomb, d'étain, de thorium, de titane et de tungstène, et jusqu'à 100 mg de plutonium sans qu'il y ait interférence. (2,4).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode convient aux échantillons contenant 0,05 % environ ou plus d'uranium.

APPAREILLAGE

APPAREIL DE TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE DE L'URANIUM. Voir la figure 1. L'électrode de platine E peut être faite d'un fil robuste. Il faut la nettoyer chaque jour en la plongeant dans de l'acide nitrique concentré chaud pendant quelques minutes, puis la laver à l'eau et la chauffer au rouge dans une flamme.

MINUTERIE MUNIE D'UNE ALARME

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE DICHROMATE DE POTASSIUM 0,025 N ($41,67 \times 10^{-4}$ M). Dissoudre 2,4518 g de réactif pulvérisé (séché à 105°C pendant 1-2 heures) dans de l'eau et diluer la solution à 2 L.

SOLUTION D'ÉTALON DE DICHROMATE DE POTASSIUM 0,005 N ($83,34 \times 10^{-5}$ M). Diluer 100 mL de la solution 0,025 N à 500 mL avec de l'eau.

ACIDE PHOSPHORIQUE (sans substances réductrices). Évaporer 20 mL de solution de dichromate de potassium 0,025 N à environ 5 mL, puis ajouter la solution résultante à environ 2,5 L d'acide orthophosphorique concentré et mélanger bien la solution. Laisser la solution résultante reposer toute la nuit avant de l'utiliser (Remarque 1).

SOLUTION DE SULFATE FERREUX 1 M. Ajouter 100 mL d'acide sulfurique concentré (lentement et tout en remuant) à 750 mL d'eau dans un bécher de 1 500 mL. Ajouter 185 g de sulfate ferreux anhydre ou 280 g de sulfate ferreux heptahydraté et mélanger pour dissoudre le sel. Refroidir la solution à la température ambiante, la diluer à 1 L avec de l'eau et la mélanger bien. Transvaser la solution dans un flacon de 1 L et ajouter environ 5 g de copeaux de cadmium métallique pour maintenir le fer à l'état ferreux.

SOLUTION D'ACIDE SULFAMIQUE à 30 % *m/v*.

SOLUTION DE MOLYBDATE D'AMMONIUM-ACIDE NITRIQUE à respectivement 0,4 % *m/v* et 50 % *v/v*. Dissoudre 4 g de molybdate d'ammonium tétrahydraté $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O]$ dans 400 mL d'eau. Ajouter 500 mL d'acide nitrique concentré et 100 mL de solution d'acide sulfamique à 30 % et mélanger bien la solution.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *v/v*.

ACIDE NITRIQUE 5 M. Diluer 160 mL d'acide nitrique concentré à 500 mL avec de l'eau.

ACIDE NITRIQUE à 50 % *v/v*.

SOLUTION DE L'OXYDE DE TRI-N-OCTYLPHOPHINE 0,1 M DANS LE CYCLOHEXANE. Dissoudre 19,3 g du réactif dans du cyclohexane et diluer la solution à 500 mL avec du cyclohexane.

CHLOROFORME. Qualité "Réagent A.C.S."

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE DICHROMATE DE POTASSIUM

Placer 0,1000-0,3000 g d'oxyde d'uranium pur (U_3O_8) ou d'une matière de référence de teneur

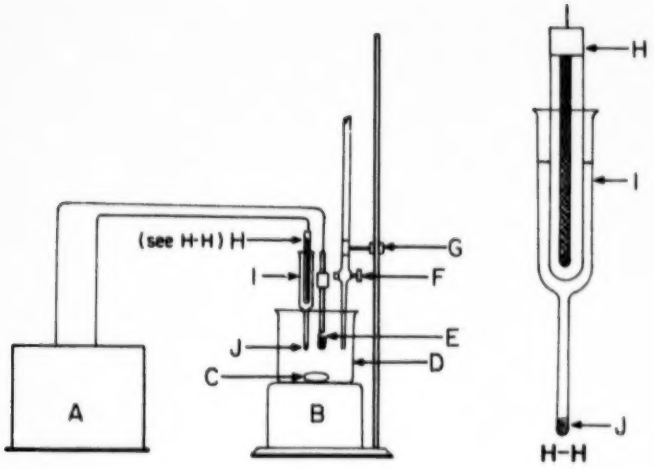

Fig. 1 - Appareil de titrage potentiométrique de l'uranium

A - pH-mètre
B - Agitateur magnétique
C - Aimant recouvert de Téflon
D - Récipient de titrage-bécher de 400 mL
E - Électrode de platine - spire
F - Burette - 10 ou 100 mL
G - Pince
H - Électrode de référence en calomel (voir H-H)
I - Tube contenant la solution saturée de chlorure de potassium (pont de sel)
J - Extrémité en verre fritté.

en oxyde d'uranium connue (Remarque 2) dans un bécher de 400 mL. Couvrir le bécher et ajouter 25 mL d'acide sulfurique à 50 % et 1 ou 2 mL d'acide nitrique concentré. Chauffer le mélange à feu doux jusqu'à ce que l'oxyde ait été dissous, puis enlever le couvercle et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour éliminer l'acide nitrique. Refroidir la solution et ajouter 40 mL d'eau, 5 mL de solution d'acide sulfamique à 30 % et 70 mL d'acide phosphorique concentré ne contenant pas de substances réductrices. À l'aide d'un agitateur magnétique B (fig. 1) et d'un aimant recouvert de Téflon C, remuer la solution de façon continue et, si nécessaire, la chauffer à environ 48°C. Ajouter, à l'aide d'une pipette, 5 mL de solution de sulfate ferreux 1 M

à la solution résultante sans la laisser toucher les parois internes du bécher. Laisser la solution refroidir à 41°C (Remarque 3), puis rincer les parois du bécher avec 15 mL de solution de molybdate d'ammonium à 0,4 % - acide nitrique à 50 %. À l'aide d'une minuterie munie d'une alarme, ajouter 100 mL d'eau à 3 minutes exactement après la disparition de la teinte brun-noir (Remarque 4), puis ajouter 0,1 g de cristaux de sulfate de vanadyl (Remarque 5) et placer immédiatement les électrodes en platine et en calomel E et H dans la solution et titrer celle-ci par potentiométrie avec la solution de dichromate de potassium 0,025 N à une tension fixe voisine de 630 *m/V* (Remarques 6-8). Corriger le résultat obtenu en soustrayant la valeur obtenue pour un blanc (Remarque 9). Calculer la normalité et l'équivalent en uranium (mg/mL) de la solution de dichromate de potassium (1 mL de solution de dichromate de potassium 0,025 N = 2,975 mg d'uranium.)

La solution de dichromate de potassium 0,005 N peut être étalonnée d'une façon analogue (Remarques 10 et 11), en utilisant des parties aliquotes de 10-20 mL de solution d'uranium préparée comme décrit ci-dessus et finalement diluée à 100 mL avec de l'eau. Il faut ajouter suffisamment d'acide sulfurique à 50 % à la partie aliquote pour que l'on ait environ 10 mL de l'acide concentré, et la solution doit être diluée à environ 50 mL avec de l'eau avant la réduction et le titrage.

MODES OPÉRATOIRES

A - Minerais de faible qualité

a) Mode de fusion

(1) En l'absence d'argent, de bismuth, de zirconium, de métaux de la famille du platine, de 20 mg ou plus de manganèse et de 5 mg ou plus de vanadium

Selon la teneur prévue en uranium, placer 0,5-2 g d'échantillon pulvérisé dans un creuset en platine de 30 mL, ajouter un excès d'une masse 5 fois supérieure de fluoborate de sodium (Remarque 12) et mélanger bien. Fondre avec précaution (pour éviter les éclaboussures) le mélange au-dessus d'une flamme libre et le conserver à l'état fondu pendant quelques minutes pour s'assurer de la décomposition complète de l'échantillon. Laisser le mélange refroidir, puis placer le creuset dans un becher de 400 mL contenant 20 mL d'acide sulfurique à 50 % et 30 mL d'eau. Chauffer à feu doux jusqu'à ce que le produit de fusion soit dissous, puis enlever le creuset après l'avoir bien lavé avec de l'eau. Évaporer la solution résultante à environ 50 mL et la refroidir à la température ambiante. Ajouter 5 mL de solution d'acide sulfamique à 30 % et 70 mL d'acide phosphorique concentré ne contenant pas de substances réductrices, et procéder à la réduction et au titrage de l'uranium comme décrit ci-dessus en se servant de la solution de dichromate de potassium 0,005 N. Corriger le résultat obtenu pour la solution d'échantillon en soustrayant la valeur obtenue pour le blanc (Remarque 9).

(2) En présence d'argent, de bismuth, de zirconium, de métaux de la famille du platine, de 20 mg ou plus de manganèse ou 5 mg ou plus de vanadium

Après avoir décomposé l'échantillon comme décrit ci-dessus, laisser le mélange refroidir, puis ajouter 20 mL d'acide nitrique 5 M dans le creuset. Chauffer à feu doux pour dissoudre le mélange puis transvaser la solution dans un entonnoir à décantation de 125 mL et la diluer à environ 50 mL avec de l'eau. Ajouter 0,3 g de fluorure de sodium et 0,1 g d'acide ascorbique, remuer l'entonnoir pour dissoudre les sels, puis ajouter 6 mL de solution de l'oxyde de tri-n-octylphophine dans le cyclohexane 0,1 M, boucher l'entonnoir et l'agiter pendant environ 2 minutes. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer et jeter la couche aqueuse inférieure. Soutirer l'extrait dans un bécher de 400 mL et laver l'entonnoir à décantation 2 fois en l'agitant, avec des portions de 5 mL de chloroforme à chaque fois. Ajouter les solutions de lavage dans le bécher contenant l'extrait et évaporer la solution à sec dans un bain-marie. Ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 50 %, 10 mL d'acide nitrique concentré et 2 mL d'acide perchlorique concentré au résidu, et évaporer avec précaution la solution aux fumées

d'anhydride sulfurique pour détruire les substances organiques. Répéter si nécessaire le traitement aux acides nitrique et perchlorique, ainsi que l'évaporation de la solution aux fumées d'anhydride sulfurique jusqu'à ce que la matière organique soit complètement détruite, puis refroidir la solution à la température ambiante. Ajouter 40 mL d'eau et procéder aux additions de solutions d'acide sulfamique et d'acide phosphorique ainsi qu'au titrage de l'uranium comme décrit ci-dessus.

b) Mode de décomposition par les acides en l'absence des éléments interférents ci-dessus et de plus de 5 mg de vanadium et 20 mg de manganèse

Selon la teneur prévue en uranium (Remarque 13), placer 0,5-1 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher en Téflon de 400 mL et ajouter 25 mL d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir le bécher et chauffer le mélange à feux doux jusqu'à la fin du dégagement des oxydes d'azote, puis ajouter 25 mL d'acide sulfurique à 50 %, enlever le couvercle et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir la solution et ajouter des portions de 5 mL d'acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique concentrés. Couvrir le bécher et chauffer la solution une nouvelle fois jusqu'à la fin du dégagement des oxydes d'azote, puis enlever le couvercle et évaporer à nouveau la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Répéter si nécessaire l'addition des acides et l'évaporation de la solution jusqu'à complète décomposition de l'échantillon et élimination de la silice. Refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer à nouveau la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour s'assurer de l'élimination complète des acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique. Refroidir la solution, ajouter 40 mL d'eau, 5 mL de solution d'acide sulfamique à 30 % et 70 mL d'acide phosphorique concentré, et procéder à la réduction et au titrage de l'uranium comme décrit dans le mode A a) (1).

B - Concentrés

Placer 8-9 g d'échantillon (Remarque 14) dans un bécher en Téflon de 400 mL et ajouter 15 mL d'eau, 20 mL d'acide perchlorique concentré et 5 mL d'acide fluorhydrique concentré. Chauffer le mélange à feu doux jusqu'à décomposition de l'échantillon, puis évaporer la solution jusqu'aux fumées intenses d'acide perchlorique. Refroidir la solution, ajouter environ 100 mL d'eau et, si nécessaire, chauffer à feu doux pour dissoudre les sels. Refroidir la solution à la température ambiante, la transvaser dans un flacon volumétrique de 250 mL et la diluer au volume avec de l'eau (Remarque 15). Transvaser une partie aliquote de 10 mL de la solution résultante dans un bécher de 400 mL, puis ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 50% et autant d'eau, et procéder aux additions de solution d'acide sulfamique et d'acide phosphorique ainsi qu'au titrage de l'uranium en utilisant la solution de dichromate de potassium 0,025 N.

C - Oxydes

Décomposer une masse appropriée d'échantillon contenant entre 100 et environ 300 mg d'uranium et doser l'uranium par la méthode décrite sous le titre "étalonnage de la solution de dichromate de potassium" (Remarque 15).

REMARQUES

1. Les substances réductrices contenues dans l'acide phosphorique sont oxydées lorsque l'on ajoute la solution de dichromate de potassium, ce qui donne un résultat inférieur pour la solution de blanc (3).
2. Si l'on ne dispose pas d'oxyde d'uranium pur (U_3O_8), on peut utiliser l'oxyde d'uranium n° 950 du "National Bureau of Standards" ["NBS" (É.-U.)] qui contient 99,94 % de U_3O_8. Une portion de 0,3000 g de cette matière contient 0,2998 g d'oxyde d'uranium.
3. La solution refroidira généralement à 41°C en 5 minutes à peu près. Cependant, s'il faut la laisser un peu plus longtemps ou si la solution est chauffée par le moteur de l'agitateur magnétique, on peut placer une plaque à refroidissement par eau entre l'agitateur magnétique et le bécher (3).

Une température de 41°C est nécessaire pour le démarrage de l'étape d'oxydation,

c'est-à-dire l'oxydation du fer (II) en excès par l'acide nitrique en présence de molybdène comme catalyseur. À cette température, l'uranium (IV) et tout le manganèse (II) présents dans la solution échantillon ne sont pratiquement pas oxydés lorsque la solution est agitée pendant 3 minutes (Remarque 4) après la disparition de la teinte brun-noir. Cependant, à des températures plus basses il est nécessaire d'attendre plus longtemps (comme l'indique la persistance de la teinte brun-noir) pour obtenir l'oxydation complète du fer (II) en excès. Il en résulte une oxydation d'une partie de l'uranium et du manganèse et une erreur négative importante. D'un autre côté, le vanadium (III) n'est pas complètement oxydé en vanadium (IV) et il en résulte une erreur positive importante (1).

4. Il faut à peu près 3 minutes (après la disparition de la teinte brun-noir) pour que l'oxydation du fer (II) en excès par l'acide nitrique soit complète. L'uranium (IV) et le manganèse (II) seront partiellement réoxydés si l'on agite la solution pendant 4 minutes ou plus (Remarque 3) (1).

5. Chaque nouveau lot de sulfate de vanadyl devrait être vérifié avant utilisation afin de s'assurer qu'il ne contient pas de substances réductrices ou oxydantes. Le potentiel de la solution de blanc contenant tous les réactifs à oxydantes. Le potentiel de la solution de blanc contenant tous les réactifs à l'exception du sulfate de vanadyl devrait être de l'ordre de 630 millivolts (*m/V*). Cette valeur ne devrait pas varier de plus de ±20 *m/V* environ lorsque l'on ajoute 100 mg de cristaux de sulfate de vanadyl (3).

6. Le titrage devrait être terminé en 3-5 minutes après l'addition d'eau et de sulfate de vanadyl afin d'éviter une erreur négative due à l'oxydation d'une partie de l'uranium (IV) par l'acide nitrique. Pour disposer de suffisamment de temps pour s'approcher du point de virage avec précaution, ajouter la solution de titrage rapidement jusqu'à ce que le potentiel soit d'environ 500 *m/V*. Continuer d'ajouter la solution de titrage goutte à goutte, jusqu'à 590 *m/V* puis continuer goutte à goutte avec précaution jusqu'à ce que le potentiel voisin de 630 *m/V*. Une goutte (c'est-à-dire 0,01-0,02 mL) de solution de dichromate de potassium 0,025 N suffit pour entraîner un changement de potentiel de 10-20 *m/V*. Cette différence de potentiel au point de virage équivaut à environ 0,03-0,06 mg d'uranium (2,3).

7. On peut utiliser du sulfonate diphénylbenzidine de sodium (1,5 mL de solution à 0,075 %) comme indicateur interne pour le dosage de l'uranium (IV) par la solution de dichromate de potassium au lieu d'un titrage potentiométrique. Si l'on applique cette méthode, titrer la solution à un point de virage violet permanent, et corriger le résultat obtenu en soustrayant la valeur obtenue pour un blanc d'indicateur comme décrit à la Remarque 9. La correction de blanc d'indicateur est généralement équivalente à 0,05-0,08 mL de solution de dichromate de potassium 0,025 N. Elle est proportionnellement plus importante pour des solutions de dichromate plus diluées (2).

8. Une portion de 0,3000 g d'oxyde d'uranium pur (c'est-à-dire 254,4 mg d'uranium) nécessite 85,51 mL de solution de dichromate de potassium 0,025 N. Une portion semblable d'oxyde d'uranium NBS n° 950 (c'est-à-dire 254,2 mg d'uranium) nécessite 85,45 mL.

9. Le blanc peut être déterminé de la façon suivante: Décomposer deux portions d'oxyde d'uranium, l'une étant exactement le double de l'autre (p. ex. 150 et 300 mg) et titrer les solutions étalon de dichromate nécessaire pour la petite portion moins le volume de solution de dichromate nécessaire pour la grande portion. La correction de blanc est généralement de l'ordre de 0,03 mL ou moins de la solution de dichromate de potassium 0,025 N lorsque l'on applique la technique potentiométrique. On peut généralement ne pas tenir compte de cette correction dans des travaux de routine (2).

10. En raison de la méthode utilisée pour doser le blanc (Remarque 9), la normalité et

l'équivalent en uranium de la solution diluée de dichromate de potassium 0,005 N ne doivent pas être déterminés par calcul après l'étalonnage de la solution 0,025 N. Le blanc peut être dosé comme décrit à la Remarque 9 en utilisant des parties aliquotes de 10 et 20 mL d'une solution étalon d'uranium appropriée. La correction de blanc pour les titrages par la solution de dichromate 0,005 N doit être faite, même dans les travaux de routine (2).

11. On peut titrer de 0,05 à 50 mg environ d'uranium par méthode ampérométrique plutôt que potentiométrique dans des conditions d'acidité légèrement différentes en utilisant un voltmètre capable de prendre des mesures à 0,0001 volt près et en se servant d'une électrode à fil de platine en forme de crochet. L'électrode de référence doit être une électrode de calomel saturée externe à faible résistance reliée au moyen d'un pont de sel de chlorure de potassium saturée (3).
12. On peut aussi utiliser du pyrosulfate de potassium pour fondre l'échantillon.
13. Cette méthode de décomposition est avantageuse dans le cas des gros échantillons ainsi que de ceux qui contiennent des quantités notables de silice (3).
14. Étant donné que les concentrés d'uranium sont très hygroscopiques, il est recommandé d'utiliser un échantillon de masse importante, pouvant être pesé aussi rapidement que possible, pour éviter des erreurs dans le dosage de l'uranium (2). Cependant, le temps nécessaire pour la décomposition de l'échantillon et la préparation de la solution résultante pour l'étape de titrage peut être raccourci considérablement si l'on utilise une balance électronique permettant de peser rapidement un échantillon de petite masse et par conséquent minimiser l'erreur résultant de l'absorption d'humidité (7). Si l'on dispose d'une telle balance, procéder de la façon suivante:

    Peser rapidement 0,25-0,35 g d'échantillon dans un petit flacon à tare ou dans un bécher de 10 mL taré et le placer dans un bécher de 400 mL à l'aide d'environ 6 mL d'acide nitrique à 50 % chaud ajouté en portions de 2 mL. Ajouter 2 ou 3 gouttes d'acide fluorhydrique concentré et 25 mL d'acide sulfurique à 50 % et chauffer le mélange à feu doux jusqu'à ce que l'échantillon soit décomposé. Évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour éliminer les acides nitrique et fluorhydrique, puis procéder au dosage de l'uranium comme décrit sous le titre "Étalonnage de la solution de dichromate de potassium".
15. Pour éviter les erreurs dues aux changements de volume, en particulier dans le dosage d'une grande quantité d'uranium, la température de la solution d'échantillon et celle de la solution étalon de dichromate de potassium ne doit pas différer de façon appréciable de la température ambiante pendant l'étalonnage et le titrage de la solution échantillon (2).

CALCULS

Normalité de la solution de dichromate de potassium (N_{KD})

$$= \frac{M}{0,1404 \times (V - v)}$$

où:

M = masse (g) de l'oxyde d'uranium de la matière de référence ou de la partie aliquote prise
V = volume (mL) de solution de dichromate de potassium nécessaire pour l'oxyde d'uranium
v = volume (mL) de la solution de dichromate de potassium obtenue pour le blanc

Équivalent en uranium (mg/mL) de la solution de dichromate de potassium (U_{EQ})

$$= N_{KD} \times \frac{1}{2} \times 238,0$$

$$\% \ U = \frac{(V_S - v) \times U_{EQ}}{S} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de la solution de dichromate de potassium nécessaire pour la solution échantillon

v = identique à la définition ci-dessus

S = masse (mg) de l'échantillon dans la solution ou de la partie aliquote prise pour l'analyse.

$\% U_3O_8 = 1,179 \times \% U$

AUTRES APPLICATIONS

Cette méthode peut s'appliquer au dosage de l'uranium dans l'uranium métallique, dans les alliages d'uranium-aluminium ainsi que dans ceux d'acier inoxydable-uranium (1).

RÉFÉRENCES

1. Eberle, A.R., Lerner, M.W., Goldbeck, G.C. et Rodden, C.J. "Titrimetric determination of uranium in product, fuel, and scrap materials after ferrous ion reduction in phosphoric acid - Part I: manual titration; Part II: automatic titration"; US Atomic Energy Commission Report NBL-252; 1970.

2. Hunt, G.A., Guest, R.J., Ingles, J.C., Hitchen, A. et Barkley, D.J. "A manual of analytical methods used by the Canadian mining industry" (Part 2); Extraction Metallurgy Division Report EMI 74-14; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 265-278; 1974.

3. Hitchen, W. et Zechanowitsch, G. "The volumetric determination of uranium in low-grade uranium ores by the ferrous ion-phosphoric acid reduction method"; Mineral Sciences Laboratories Report MRP/MSL 76-290 (TR) CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1976.

4. Davies, W. et Gray, W. "A rapid and specific titrimetric method for the precise determination of uranium using iron (II) sulphate as reductant"; Talanta 11:1203-1211; 1964.

5. Scarborough, J.M. et Bodnar, L.Z. "The effect of impurities on the New Brunswick Laboratory titrimetric method for determining uranium - II: platinum metals, chloride and bromide"; US Atomic Energy Commission Report NBL-267:6-12; 1973.

6. White, J.C. et Ross, W.J. "Separations by solvent extraction with tri-n-octylphosphine oxide"; ibid NAS-NS-3102; 1961.

7. Hitchen, A., Zechanowitsch, G et Graham, J. "The determination of uranium in high-grade uranium concentrates: modification of the umpire ferrous ion-phosphoric acid procedure"; Mineral Sciences Laboratories Report MSL-INT 79-16 (TR); CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1979.

DOSAGE DE L'URANIUM DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR TITRAGE PAR LE DICHROMATE DE POTASSIUM APRÈS RÉDUCTION PAR LE SULFATE TITANEUX

PRINCIPE

Cette méthode (1,2) est dérivée de celle de Wahlberg et col. (3). Elle implique la séparation du fer et d'autres éléments d'avec l'uranium par extraction de leurs complexes de cupferron et la réduction de l'uranium (VI) à l'état tétravalent par le sulfate titaneux dans un milieu d'acide sulfurique 4,5 M en présence de sulfate de cuivre comme indicateur. L'excès de réducteur réduit le cuivre (II) à l'état de cuivre métallique qui est réoxydé à l'état bivalent par le perchlorate de mercure. L'uranium (IV) est ensuite réoxydé à l'état hexavalent par le sulfate ferrique et il est dosé par titrage du fer (II) résultant par le dichromate de potassium dans un milieu d'acide sulfurique 1 M - acide phosphorique 0,6 M, approximativement, en présence de diphénylaminesulfonate de sodium comme indicateur interne. Les réactions correspondantes sont les suivantes:

$$UO_2SO_4 + Ti_2(SO_4)_3 + \rightarrow 2TiOSO_4 + U(SO_4)_2$$
$$Ti_2(SO_4)_3 + CuSO_4 + 2H_2O \rightarrow Cu + 2TiOSO_4 + 2H_2SO_4$$
$$2Hg(ClO_4)_2 + Cu \rightarrow Cu(ClO_4)_2 + 2HgClO_4$$
$$U(SO_4)_2 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightarrow UO_2SO_4 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$
$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides nitrique, chlorhydrique, fluorhydrique, perchlorique et sulfurique et la solution est évaporée à sec. Les sels sont dissous dans de l'acide sulfurique dilué, et le fer ainsi que d'autres éléments sont ensuite séparés de l'uranium par extraction au chloroforme de leurs complexes de cupferron. La phase aqueuse est traitée aux acides nitrique et perchlorique pour détruire les substances organiques et la solution est évaporée à sec. Les sels sont dissous dans de l'acide sulfurique dilué et l'uranium est réduit et dosé comme décrit ci-dessus.

INTERFÉRENCES

Le fer, le vanadium et le molybdène sont les principaux éléments qui interfèrent dans le dosage de l'uranium car ils sont réduits à ces états d'oxydation inférieurs par le sulfate titaneux pendant l'étape de réduction (1-4). On évite l'interférence due à ces éléments en les séparant ainsi que d'autres éléments (niobium, cérium, titane, zirconium et étain) de l'uranium (VI) par extraction au chloroforme de leurs complexes de cupferron à partir d'un milieu d'acide sulfurique à 10 % (1-5). De grandes quantités de thorium, de niobium, de cobalt, de nickel et de terres rares, ainsi que jusqu'à 50 mg de divers autres éléments qui ne sont pas séparés de l'uranium par le processus précédemment indiqué (c'est-à-dire le mercure, l'antimoine, l'arsenic, le chrome, le cadmium, le plomb, l'indium, le germanium, le thallium et le tellure) n'interfèrent pas pendant l'étape de titrage.

Une grande quantité d'argent (par exemple 50 mg) peut entraîner un résultat légèrement faible pour l'uranium car il est réduit à l'état métallique par le sulfate titaneux. Cette réduction masque la précipitation du cuivre métallique et elle peut entraîner une réduction incomplète de l'uranium. Une quantité supérieure à 5 mg environ de sélénium peut interférer car il est réduit à l'état métallique rouge, ce qui peut masquer le point de virage. On évite l'interférence due à une grande quantité de sélénium en le volatilisant sous forme de bromure à partir d'un milieu acide bromhydrique-acide sulfurique (3).

Le chlorure, le bromure et l'iodure interfèrent fortement en raison de leur action de complexation avec l'ion cuivreux. Ce phénomène empêche la réduction complète du cuivre à l'état métallique pendant l'étape de réduction. Le cuivre (I) qui est formé est ensuite titré par le dichromate de potassium et cela entraîne un résultat élevé pour l'uranium (3). On évite l'interférence due aux substances carbonées qui entraînent aussi un résultat élevé car elles sont partielle-

ment oxydées par le dichromate de potassium, en les détruisant par traitement aux acides nitrique et perchlorique ou au permanganate de potassium (1,2).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons contenant 2 % environ ou plus d'uranium.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE DICHROMATE DE POTASSIUM, 0,025 N ($41,67 \times 10^{-4}$ M). Préparer la solution comme décrit dans la méthode potentiométrique de dosage de l'uranium par le dichromate (p. 582).

SOLUTION ÉTALON D'URANIUM à 5 mg/mL. Dissoudre 1,1792 g d'oxyde d'uranium pur ou une quantité équivalente d'une matière de référence de teneur en oxyde d'uranium connue (Remarque 1) en le chauffant à feu doux avec 50 mL d'acide nitrique à 50 %. Refroidir la solution résultante à la température ambiante, la transvaser dans un flacon volumétrique de 200 mL et la diluer au volume avec de l'eau.

PASTILLES D'INDICATEUR DE DIPHÉNYLAMINESULFONATE DE SODIUM (oxydé) (0,001 g) ou SOLUTION OXYDÉE. Préparer la solution comme décrit dans la méthode volumétrique de dosage du fer total par le chlorure stanneux-dichromate (p. 466).

SOLUTION DE SULFATE TITANEUX à 10 % *m/V*. Chauffer 200 mL environ d'acide sulfurique à 15 % au point d'ébullition dans un bécher de 500 mL couvert. Continuer de chauffer la solution, puis au cours d'une heure, ajouter environ 5 g d'hydrure de titane pur (Remarques 2 et 3) dans des portions d'environ 0,5 g. En même temps, conserver le volume de la solution à 200 mL environ, si nécessaire, en ajoutant de l'eau bouillante. Lorsque tout l'hydrure est dissous et que la réaction a cessé, refroidir la solution à la température ambiante et la décanter dans un flacon à bouchon en verre.

On peut aussi préparer la solution de sulfate titaneux de l'une des deux façons suivantes:

a) Placer environ 5 g de titane métallique pur à au moins 99,5 % à l'état poudreux ou spongieux (Remarque 2) dans un bécher en Téflon de 400 mL et ajouter 25 mL d'eau. Chauffer la solution et ajouter graduellement suffisamment d'acide fluorhydrique concentré pour dissoudre le métal. Ajouter 80 mL d'acide sulfurique à 50 % et évaporer la solution avec précaution jusqu'aux fumées denses d'anhydride sulfurique. Refroidir la solution résultante à la température ambiante, la diluer à 200 mL avec de l'eau et la conserver dans un flacon à bouchon en verre.

b) Placer environ 10 g de sulfate de titanyl ($TiOSO_4$) dans un bécher de 400 mL et ajouter 50 mL d'acide sulfurique à 50 %. Tout en remuant le mélange, ajouter du peroxyde d'hydrogène à 30 % en petites portions jusqu'à dissolution du sel. Diluer la solution à environ 100 mL avec de l'eau et la bouillir pendant 15-20 minutes pour détruire la plupart du peroxyde en excès, puis la refroidir à la température ambiante et la passer dans un réducteur à colonne Jones (p. 532). Ajouter suffisamment d'acide sulfurique à 50 % à la solution résultante pour que la concentration finale soit de 15-20 % en volume et diluer la solution à environ 200 mL avec de l'eau. La conserver dans un flacon à bouchon en verre.

SOLUTION DE PERCHLORATE DE MERCURE. Placer 40 g de nitrate de mercure monohydraté dans un bécher de 400 mL et ajouter 25 mL d'acide nitrique concentré ainsi que 10 mL d'acide perchlorique concentré. Évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique, puis rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution à sec. Ajouter environ 200 mL d'eau, puis tout en remuant la solution vigoureusement, ajouter de l'acide perchlorique concentré en portions de 1 mL jusqu'à ce que tous les sels rouges soient dissous. Diluer la solution résultante à environ 500 mL avec de l'eau et, si nécessaire, la filtrer dans un flacon à bouchon en verre.

SOLUTION DE SULFATE FERRIQUE à 20 % *m/V*. Dissoudre 200 g de réactif dans de l'eau chaude con-

tenant 20 mL d'acide sulfurique à 50 %. Refroidir la solution et la diluer à 1 L avec de l'eau.

SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE-ACIDE PHOSPHORIQUE à RESPECTIVEMENT 26 % et 74 % *V/V*. Ajouter 130 mL d'acide sulfurique concentré à 370 mL d'acide phosphorique concentré et mélanger bien la solution.

SOLUTION DE SULFATE DE CUIVRE à 5 % *m/V*. Dissoudre 10 g de sulfate de cuivre pentahydraté ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) dans de l'eau et diluer la solution à 200 mL.

SOLUTION DE CUPFERRON à 9 % *m/V*. Utiliser une solution fraîche et la filtrer si nécessaire.

SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM SATURÉE.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % *V/V*.

EAU (exempte d'oxygène). Fraîchement bouillie et refroidie.

CHLOROFORME. Qualité Reagent A.C.S.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE DICHROMATE DE POTASSIUM

Transvaser une partie aliquote convenable (jusqu'à 50 mL) de la solution étalon d'uranium (Remarque 4) dans un bécher de 400 mL et ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 50 % et autant d'acide perchlorique concentré (Remarque 5). Couvrir le bécher et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Continuer le chauffage pendant environ 15 minutes, puis enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer la solution à sec. Ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 50 % et 3 ou 4 gouttes de solution de permanganate de potassium saturée et évaporer la solution jusqu'à ce qu'elle devienne jaune claire. Refroidir la solution, ajouter 30 mL d'eau et une goutte de peroxyde d'hydrogène à 30 % et chauffer la solution pour dissoudre les sels. Refroidir la solution à la température ambiante et ajouter 2 mL de solution de sulfate de cuivre à 5 %, puis, tout en agitant la solution de façon continue, ajouter goutte à goutte, à l'aide d'une burette, la solution de sulfate titaneux à 10 % jusqu'à ce que la solution prenne légèrement et de façon permanente une teinte sombre en raison de la précipitation du cuivre métallique. Ajouter environ 20 % du volume nécessaire de la solution de titane en excès (Remarque 6), puis sans perdre de temps (Remarque 7), ajouter successivement 10 mL de solution de perchlorate de mercure (Remarque 8), 15 mL de solution de sulfate ferrique à 20 % et 15 mL de solution d'acide sulfurique à 26 % - acide phosphorique à 74 % (Remarque 9). Rincer les parois du bécher avec de l'eau froide dénuée d'oxygène après chaque addition et mélanger bien la solution. Diluer la solution à environ 250 mL avec de l'eau exempte d'oxygène, puis ajouter une pastille d'indicateur de diphénylaminesulfonate de sodium (ou 5 gouttes de solution d'indicateur) et titrer la solution résultante immédiatement avec la solution étalon de dichromate de potassium jusqu'au point de virage violet (Remarque 10). Corriger le résultat obtenu en soustrayant celui que l'on obtient pour une solution de blanc (Remarques 11 et 12) que l'on utilise au long de l'étape de réduction. Calculer la normalité et l'équivalent en uranium (mg/mL) de la solution de dichromate de potassium (1 mL de solution de dichromate de potassium 0,025 N = 2,975 mg d'uranium).

MODE OPÉRATOIRE

Mettre 0,2-1 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à 250 mg environ d'uranium dans un bécher de 400 mL (Remarque 13) et ajouter 15 mL d'acide nitrique concentré et autant d'acide perchlorique concentré. Couvrir le bécher et chauffer le mélange jusqu'aux fumées d'acide perchlorique. Refroidir la solution et ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et 20 mL d'acide sulfurique à 50 %. Chauffer la solution pendant environ 20 minutes, puis enlever le couvercle et rincer les parois du bécher avec de l'eau. En présence de silice, ajouter 1 mL d'acide fluorhydrique concentré et évaporer avec précaution (pour éviter les éclaboussures) la solution à sec. Refroidir la solution, ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 50 % et la même quantité d'eau, et chauf-

fer à feu doux pour dissoudre les sels. Si nécessaire, filtrer la solution (papier Whatman n° 40) dans un bécher de 400 mL et laver bien le bécher, le papier et le résidu avec de l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu et évaporer le filtrat à environ 75 mL. Ajouter goutte à goutte de la solution de permanganate de potassium saturée à la solution chaude, jusqu'à ce qu'il y en ait en excès, puis refroidir la solution à 5-10°C dans un bain de glace.

Transvaser la solution résultante dans un entonnoir à décantation de 250 mL et la diluer à environ 100 mL avec de l'eau froide. Ajouter suffisamment de solution de cupferron à 9 % (Remarque 14) pour précipiter le fer et les autres éléments, puis ajouter 25 mL de chloroforme, boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Laisser les couches se séparer, puis soutirer et jeter la couche de chloroforme. Extraire la solution encore 3 ou 4 fois à l'aide de portions de 10 mL de chloroforme, en l'agitant pendant 1 minute à chaque fois jusqu'à ce que la couche organique devienne incolore. Jeter chaque extrait.

Transvaser la couche aqueuse dans le bécher initial et la chauffer à feu doux pour éliminer le chloroforme résiduel, puis couvrir le bécher et évaporer la solution à environ 50 mL. Ajouter 15 mL d'acide nitrique concentré et autant d'acide perchlorique concentré, et évaporer la solution aux fumées d'acide perchlorique. Continuer le chauffage de la solution pendant au moins 30 minutes pour s'assurer de la destruction complète des substances organiques, puis enlever le couvercle, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer, avec précaution pour éviter les éclaboussures, la solution à sec (Remarque 15). Ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 50 % et 3 ou 4 gouttes de solution de permanganate de potassium saturée et évaporer la solution jusqu'à ce qu'elle prenne une teinte jaune clair. Refroidir la solution, ajouter 30 mL d'eau et une goutte de peroxyde d'hydrogène à 30 % et chauffer pour dissoudre les sels. Refroidir la solution résultante à la température ambiante, ajouter 2 mL de solution de sulfate de cuivre à 5 % et procéder à la réduction de l'uranium et au titrage du fer (II) résultant comme décrit ci-dessus. Corriger le résultat obtenu pour l'échantillon en soustrayant celui que l'on utilise au long de l'étape de réduction et qui contient le même volume de solution de sulfate titaneux que celui qui a été ajouté à la solution d'échantillon.

REMARQUES

1. Si l'on ne dispose pas d'oxyde d'uranium pur (U_3O_8), on peut utiliser l'oxyde d'uranium n° 950 du "National Bureau of Standards", qui contient 99,94 % de U_3O_8. Une portion de 1,1799 g de cette matière contient 1,000 g d'uranium.
2. Le composé de titane utilisé ne devrait pas contenir plus de 0,02 % environ de fer.
3. Cette solution ne devrait pas être préparée en ce servant d'une flamme libre pour le chauffage car l'hydrogène est dégagé pendant l'étape de décomposition.
4. La quantité d'uranium utilisée pour l'étalonnage devrait être à peu près la même que celle que contient l'échantillon à analyser (2).
5. Lorsque la solution étalon d'uranium est traitée au départ comme décrit par un agent d'oxydation actif comme l'acide perchlorique, le volume de la solution de dichromate de potassium qui est finalement nécessaire à l'étape de titrage est légèrement inférieure (c'est-à-dire 0,1-0,2 mL) plus réproductible, et l'on obtient des résultats stoichiométriques pour l'équivalent d'uranium de la solution que si l'on ne traite pas à l'acide perchlorique (6). L'addition subséquente de solution de permanganate de potassium, suivie de la destruction de l'excès par évaporation de la solution aux fumées d'anhydride sulfurique, est recommandée afin de s'assurer de la destruction de toutes les impuretés réductrices (par exemple les substances carbonées) de l'acide sulfurique utilisé pour dissoudre les sels d'uranium (1).
6. Si l'on doit utiliser plus de la quantité approximative de 10 mL de solution de sulfate titaneux pour réduire 250 mg environ d'uranium, il convient de préparer une solution fraîche. L'addition d'une quantité inutile-

ment excessive de la solution de titane devrait être évitée en raison de l'accroissement de blanc qui en résulte (si le composé de titane utilisé contient du fer) et du fait de la précipitation subséquente d'un composé de titane qui peut obscurcir le point de virage (1).

7. Les étapes suivantes de la méthode, y compris le titrage final devraient être effectuées relativement rapidement pour éviter les erreurs que peut entraîner l'oxydation par l'air de l'uranium (IV), qui est catalysé par l'ion de cuivre (3), et l'oxydation par l'air du fer (II) produit par l'addition de la solution de sulfate ferrique. Après l'étape de réduction, on peut effectuer toutes les opérations en moins de 4 minutes. Cependant, on peut prendre de 5 à 6 minutes sans que cela n'entraîne d'erreur notable (1).
8. La solution devient trouble à cette étape. Cependant, cet état disparaît finalement lorsque la solution est diluée avec de l'eau avant le titrage.
9. L'addition d'acide phosphorique est nécessaire car le potentiel d'oxydo-réduction de l'indicateur est inférieur à celui du couple ferreux-ferrique à proximité du point de virage. L'acide phosphorique abaisse le potentiel d'oxydation du système ferreux-ferrique en formant un complexe incolore avec l'ion ferrique, ce qui rend plus facile la détection du point de virage (7).
10. Lorsqu'elle se trouve à proximité du point de virage, la solution devient verte puis bleu-vert ou gris-bleu. Il faut alors ajouter à ce moment la solution de dichromate, avec précaution et goutte à goutte, jusqu'à ce que l'on atteigne le point de virage violet. On y arrive généralement lorsque une goutte de solution de dichromate de potassium n'entraîne plus de changement de la couleur violette (1).
11. Pour le dosage du blanc, transvaser 20 mL d'acide sulfurique à 50 % dans un bécher de 400 mL, ajouter 3 ou 4 gouttes de solution de permanganate de potassium saturée, puis procéder comme décrit au paragraphe "Étalonnage" en utilisant le même volume de solution de sulfate titaneux que celui que l'on a utilisé pour la réduction de l'uranium dans la solution prise pour l'étalonnage de la solution de dichromate de potassium. Si la solution de sulfate de titane est pratiquement dénuée de fer, et si le diphénylamine-sulfonate de sodium oxydé est utilisé comme indicateur, la correction relative au blanc ne devrait pas dépasser 0,05 mL environ de solution de dichromate de potassium 0,025 N (6).
12. Une portion de 20 mL de la solution d'uranium (c'est-à-dire 100 mg d'uranium) nécessite 33,61 mL de solution de dichromate de potassium 0,025 N.
13. Si l'échantillon contient une quantité notable de silice, utiliser un bécher en Téflon et un couvercle en Téflon. Ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré, puis ajouter les volumes recommandés d'acides nitrique et perchlorique concentrés et chauffé le mélange pendant environ 15 minutes. Remplacer le couvercle en Téflon par un couvercle en verre, puis procéder comme décrit précédemment.
14. Il suffit généralement de 2-2,5 mL environ de cupferron à 9 % pour complexer 10 mg d'ion métallique. Si l'on veut s'assurer que la précipitation est complète, extraire la solution 2 fois avec du chloroforme, puis ajouter 1 mL de solution de cupferron. La précipitation est totale lorsque l'on obtient un précipité blanc transitoire dû à la présence de cupferron en excès.
15. En présence de substances organiques, indiquées par l'existance de sels bruns, répéter le traitement aux acides nitrique et perchlorique.

CALCULS

Normalité de la solution de dichromate de potassium (N_{KD})

$$= \frac{\text{masse d'uranium de la partie aliquote prise (g)}}{0{,}1190 \times (V - v)}$$

où:

V = volume (mL) de la solution de dichromate de potassium nécessaire pour l'uranium

v = volume (mL) de la solution de dichromate de potassium nécessaire pour la solution de blanc

Équivalent d'uranium (mg/mL) de la solution de dichromate de potassium (U_{EQ})

$$= N_{KD} \times \frac{1}{2} \times 238,0$$

ou

$$= \frac{\text{masse d'uranium de la partie aliquote prise (mg)}}{V - v}$$

où:

V et v sont identiques aux définitions données ci-dessus

$$\% U = \frac{(V_S - V_B) \times U_{EQ}}{\text{masse de l'échantillon (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de la solution de dichromate de potassium nécessaire pour la solution échantillon

V_B = volume (mL) de la solution de dichromate de potassium nécessaire pour la solution de blanc

$$\% U_3O_8 = 1,179 \times \% U$$

RÉFÉRENCES

1. Guest, R.J. et Lalonde, C.R. "The determination of uranium in high grade uranium products - use of titanous sulphate as a reductant"; Radioactivity Division Report TR-135/56; Direction des Mines, Énergie, Mines et Resssources Canada; 1956.

2. Ingles, J.C. "A manual of analytical methods for the uranium concentrating plant" (Part II); Mines Branch Monograph 866; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; Method U-5; 1958.

3. Wahlberg, J.S., Skinner, D.L. et Rader, Jr. D.F. "Volumetric determination of uranium - titanous sulfate as reductant before oxidimetric titration"; Anal Chem 29:954-957; 1957.

4. Furman, N.H. "Scott's standard methods of chemical analysis" (6th ed); New York, Van Nostrand; 1:1195-1197; 1962.

5. Stary, J. "The solvent extraction of metal chelates"; New York, MacMillan; 115-121; 1964.

6. Donaldson, E.M., ouvrage non publié.

7. Kolthoff, I.M. et Belcher, R. "Volumetric analysis"; New York, Interscience; III:171; 1957.

DOSAGE DU VANADIUM DANS LES MINÉRAUX, LES MINERAIS ET LEURS PRODUITS DE TRAITEMENT PAR TITRAGE AVEC LE SULFATE AMMONIACAL FERREUX

PRINCIPE

La présente méthode suppose l'oxydation du vanadium à l'état pentavalent par le permanganate de potassium dans un milieu d'acide sulfurique 1 M environ, la réduction du permanganate en excès par le nitrite de sodium, et la destruction de l'excès de nitrite par l'urée (1-4). On dose le vanadium par titrage du vanadium (V) obtenu par le sulfate ammoniacal ferreux en présence de diphénylaminesulfonate de sodium comme indicateur interne, suivant la réaction:

$$VO_4^{-3} + Fe^{+2} + 6H^+ \rightarrow VO^{+2} + Fe^{+3} + 3H_2O.$$

GÉNÉRALITÉS

On décompose les prises contenant de petites quantités de silice par fusion avec du peroxyde de sodium, et l'on traite le produit fondu par digestion dans l'eau. La solution est alors acidifiée par l'acide sulfurique, et le tungstène et autres éléments sont complexés par l'acide fluorhydrique. Le chrome (VI) est réduit ensuite par le sulfate ammoniacal ferreux. On oxyde le vanadium de la solution obtenue à l'état pentavalent et on le titre en dernier lieu avec la solution de sulfate ammoniacal ferreux.

On décompose les échantillons contenant de grandes quantités de silice par les acides nitrique, chlorhydrique, fluorhydrique et sulfurique, et la solution est évaporée aux fumée d'anhydride sulfurique. La matière insoluble dans les acides est éliminée par filtration, calcinée, et fondue avec du carbonate de sodium et du nitrate de potassium. Le produit fondu est dissout dans le filtrat initial et le vanadium est titré comme décrit ci-dessus.

INTERFÉRENCES

Le chrome (VI), le cérium (IV), le sélénium (VI), et le tellure (VI), interfèrent dans le dosage du vanadium parce qu'ils sont également réduits à des degrés d'oxydation inférieurs par le sulfate ammoniacal ferreux (1-4). De grandes quantités de chrome (III), et d'autres ions colorés - fer (III), cuivre (II), cobalt, et nickel par exemple - interfèrent en masquant le virage au vert du diphénylaminesulfonate de sodium (1,3,4).

On élimine l'interférence due au chrome (VI) en le réduisant à l'état trivalent par le sulfate ammoniacal ferreux. Le vanadium (V) est également réduit par ce réactif, mais il est oxydé de nouveau par la suite à l'état pentavalent par le permanganate de potassium à température ambiante; le chrome (III) n'est pas oxydé de nouveau dans ces conditions (1-4). Bien que le sélénium, le tellure, et le cérium soient oxydés de nouveau par le permanganate de potassium leur présence en petites quantités dans les minerais ou matières connexes ne modifie pratiquement pas les résultats.

Des quantités allant jusqu'à 50 mg de chrome (III), et des quantités modérées de cuivre, de cobalt et de nickel, n'interfèrent pas dans la détection du point de virage. On peut éliminer l'interférence causée par de grandes quantités de ces éléments en les séparant du vanadium par électrolyse sur une cathode de mercure dans un milieu d'acide sulfurique. Le sélénium et le tellure sont aussi séparés du vanadium par ce processus car ils sont réduits quantitativement à l'état élémentaire et peuvent être éliminés par filtrage de l'électrolyte (5).

Le tungstène présent sous forme de trioxyde de tungstène hydraté pendant l'étape de titrage entraîne un résultat faible pour le vanadium car le précipité absorbe partiellement le vanadium (1-4). Le tungstène est lui aussi la cause d'un résultat faible s'il se trouve présent sous une forme réduite soluble pendant l'étape de réduction de sulfate d'ammonium ferreux, probablement du fait que le tungstène réduit n'est pas complètement oxydé à l'état hexavalent par le permanganate de potassium à la température ambiante et il réduit par la suite d'une partie du vanadium (V) (1). Pendant l'étape de décomposi-

tion de l'échantillon, le tungstène est oxydé en tungstène (VI), soit par fusion avec le peroxyde de sodium, soit par traitement à l'acide nitrique. On empêche le trioxyde de tungstène hydraté de précipiter et d'interférer pendant l'étape de titrage en complexant le tungstate de sodium soluble (qui est formé en traitant le produit de la fusion avec le peroxyde de sodium avec de l'eau ou en dissolvant le trioxyde de sodium) avec de l'acide fluorhydrique (1). L'acide fluorhydrique conserve aussi le titane, le zirconium, le niobium et le tantale dans la solution pendant l'étape de titrage et élimine l'interférence due au fer (III) dans l'établissement du point de virage du diphénylaminesulfonate de sodium en formant un complexe de fluorure ferrique incolore (1-4).

Le molybdène (VI), l'arsenic (V), l'uranium (VI), le béryllium, l'aluminium, le manganèse, le zinc, et des quantités modérées de phosphate n'interfèrent pas dans le titrage du vanadium (3).

CHAMP D'APPLICATION

La méthode convient à des prises contenant environ 0,5 à 60 % de vanadium, mais on peut également l'employer avec des matériaux à plus fortes teneurs si l'on utilise une plus petite prise ou une partie aliquote convenable de la solution de prise.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON DE SULFATE AMMONIACAL FERREUX, 0,025 N (0,025 M). Dissoudre 9,8038 g de sulfate ammoniacal ferreux hexahydraté, dans environ 500 mL d'eau exempte d'oxygène. Ajouter 50 mL d'acide sulfurique à 50 % et compléter à 1 L avec de l'eau exempte d'oxygène.

SOLUTION ÉTALON DE VANADIUM à 2,5 mg/mL. Placer 0,8926 g de pentoxyde de vanadium pur (Remarque 1) dans un bécher de 250 mL, ajouter 20 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 10 %, et chauffer à feu doux jusqu'à la dissolution de l'oxyde. Ajouter 50 mL environ d'eau et en se servant de papier tournesol, neutraliser la solution de façon approximative avec de l'acide sulfurique à 50 %. Ajouter 10 mL en excès, et diluer la solution obtenue à 200 mL avec de l'eau.

PASTILLES D'INDICATEUR AU DIPHÉNYLAMINESULFONATE DE SODIUM (oxydé) (0,001 g) ou solution oxydée. Préparer la solution tel que décrit dans la méthode de dosage volumétrique du fer total par le bichromate après réduction par le chlorure stanneux.

SOLUTION DE SULFATE AMMONIACAL FERREUX à 8 % *m/V*. Dissoudre 8 g de sulfate ammoniacal ferreux hexahydraté dans 50 mL d'eau environ, ajouter 5 mL d'acide sulfurique à 50 % et diluer à 100 mL avec de l'eau. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM à 1 % *m/V*.

SOLUTION DE NITRITE DE SODIUM à 0,5 % *m/V*. Utiliser une solution fraîchement préparée.

MÉLANGE POUR FUSION AU CARBONATE DE SODIUM-NITRATE DE POTASSIUM à 90 % et à 10 % en masse respectivement.

ACIDE SULFURIQUE, 50 % et 1 % *V/V*.

SOLUTIONS D'HYDROXYDE DE SODIUM, 50 % *m/V*.

EAU (exempte d'oxygène). Eau fraîchement bouillie et refroidie.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE SULFATE AMMONIACAL FERREUX

Transférer une partie aliquote de 10-20 mL de solution étalon de vanadium dans un bécher de 400 mL en Téflon (Remarque 2) et ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 50 %. Diluer la solution à environ 200 mL avec de l'eau et laisser refroidir à la température ambiante. Tout en agitant, ajouter goutte à goutte une solution de permanganate de potassium à 1 % jusqu'à l'apparition d'une couleur rose persistant pendant près de 1 minute, puis ajouter 0,2-0,3 mL en excès, et laisser la solution reposer pendant près de

2 minute pour assurer une oxydation complète du vanadium. Ajouter goutte à goutte la solution de nitrite de sodium à 0,5 % (Remarque 3) jusqu'à ce que la couleur violette de l'ion permanganate ait complètement disparu, puis ajouter 4-5 gouttes en excès. Ajouter 2 g d'urée (Remarque 4), mélanger bien, et laisser reposer la solution pendant environ 5 minutes pour assurer la destruction complète du nitrite en excès. Ajouter 3 mL d'acide fluorhydrique concentré (Remarque 5) et une tablette d'indicateur au diphénylaminesulfonate de sodium (ou 0,3 mL de solution oxydée). Laisser reposer la solution pendant près de 2 minutes pour permettre la coloration complète de la solution en bleu-violet, puis titrer avec la solution étalon de sulfate ammoniacal ferreux jusqu'à ce que la couleur bleu-violet ait complètement disparu et que la solution devienne d'un vert franc (Remarque 6). Corriger le résultat trouvé en ajoutant la valeur obtenue avec un blanc indicateur (Remarques 7 et 8). Déterminer la normalité de la solution de sulfate ammoniacal ferreux et calculer l'équivalent en vanadium (mg/mL) - 1 mL de solution de sulfate ammoniacal ferreux 0,025 N = 1,274 mg de vanadium (Remarque 8).

On peut aussi étalonner la solution de sulfate ammoniacal ferreux par rapport à un échantillon de ferrovanadium de teneur en vanadium connue, après décomposition de l'échantillon, dans un bécher en Téflon, par les acides sulfurique, fluorhydrique et nitrique, suivie de l'évaporation de la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour éliminer les acides fluorhydrique et nitrique en excès (Remarque 10). Après dilution de la solution obtenue à 200 mL avec de l'eau, ajouter la solution de sulfate ammoniacal ferreux à 8 % tel que décrit dans le mode opératoire A a), en quantité suffisante pour réduire tout le chrome présent ensuite procéder à l'oxydation puis au titrage subséquent du vanadium tel que décrit précédemment. On peut ensuite déterminer l'équivalent en vanadium de la solution de sulfate ammoniacal ferreux par calcul direct.

MODES OPÉRATOIRES

A - Absence de grandes quantités de silice

Placer 0,1-0,5 g d'échantillon pulvérisé, contenant jusqu'à 60 mg environ de vanadium, dans un creuset en zirconium de 30 mL, et ajouter en excès en masse quadruple de peroxyde de sodium. Mélanger bien et faire fondre le contenu à l'aide d'un chalumeau et chauffer le produit fondu au rouge pendant plusieurs minutes pour assurer la décomposition complète de la prise. Laisser refroidir le produit fondu pendant environ 5 minutes, puis placer le creuset dans un bécher (couvert) en Téflon de 400 mL (Remarque 2) contenant environ 150 mL d'eau. À la fin de la réaction subséquente, retirer le creuset et son couvercle après avoir bien rincés à l'eau chaude, et faire bouillir la solution pendant 10 minutes environ pour détruire le peroxyde résiduel (Remarque 11). Ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré (Remarque 12) et 20 mL d'acide sulfurique à 50 %, puis refroidir la solution obtenu à la température ambiante (Remarque 13).

Avec une burette, ajouter la solution de sulfate ammoniacal ferreux à 8 % en quantité suffisante pour réduire tout chrome (VI) présent (Remarque 14), ajouter 8-10 gouttes en excès, et mélanger bien. Tout en agitant, ajouter avec une burette la solution de permanganate de potassium à 1 % jusqu'à l'apparition d'une couleur rose persistant pendant 1 minute environ, puis ajouter 0,2-0,3 mL en excès. Laisser reposer la solution pendant 2 minutes environ pour assurer l'oxydation complète du vanadium (Remarque 15), puis procéder à la réduction du permanganate de potassium en excès avec la solution de nitrite de sodium, à la destruction de l'excès de nitrite de sodium par l'urée, puis au titrage subséquent du vanadium tel que décrit précédemment. Corriger le résultat trouvé pour la prise en ajoutant celui d'un essai réalisé avec un blanc d'indicateur (Remarque 7).

B - Présence de grandes quantités de silice

Placer 0,1-0,5 g d'échantillon pulvérisé contenant jusqu'à 60 mg environ de vanadium, dans un bécher en Téflon de 250 mL. Ajouter des volumes de 5 mL d'eau, des acides nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique concentrés, couvrir le bécher, et traiter le mélange par digestion à la température ambiante pendant 15 à 20 minutes. Ajouter 25 mL d'acide sulfurique à 50 %, chauffer

la solution jusqu'à la disparition des oxydes, enlever le couvercle, et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique. Refroidir, ajouter 10 mL d'eau et des volumes de 5 mL des acides chlorhydrique et fluorhydrique concentrés, et évaporer de nouveau la solution aux fumées. Refroidir, ajouter 50 mL d'eau, et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Filtrer la solution obtenue (papier filtre Whatman n° 40) dans un bécher en Téflon de 400 mL. Transvaser complètement le résidu sur le papier filtre, et rincer bien le papier et le résidu avec de l'acide sulfurique à 1 %.

Placer le papier et son contenu dans un creuset en platine de 30 mL, brûler le papier à basse température, et calciner à 750°C environ. Refroidir le creuset et faire fondre le résidu avec 1-2 g de mélange à fusion à 90 % de carbonate de sodium et à 10 % de nitrate de potassium. Laisser refroidir le produit fondu et placer le creuset dans le bécher (couvert) contenant le filtrat initial. Après la dissolution complète du fondu, retirer le creuset après l'avoir bien rincé à l'eau chaude et évaporer la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour éliminer l'ion nitrate (Remarque 16). Ajouter environ 200 mL d'eau et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels (Remarque 17), puis laisser refroidir la solution à la température ambiante. Ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et procéder à la réduction du chrome, si nécessaire, à l'oxydation du vanadium et au dosage subséquent du vanadium comme décrit dans le mode opératoire A.

REMARQUES

1. Si la pureté du pentoxyde de vanadium est douteuse, on peut déterminer la teneur en vanadium du réactif par titrage avec une solution étalon de permanganate de potassium 0,1 N, après réduction du vanadium à l'état tétravalent, tel que décrit dans la Remarque 1 (p. 259) de la méthode de dosage spectrophotométrique du vanadium après complexation par la N-benzoyl-N-phénylhydroxylamine.

   Ainsi, la masse de pentoxyde de vanadium nécessaire à la solution étalon est de

$$= 0{,}8926 \times \frac{56{,}01}{\text{\% de vanadium trouvé}}$$

où:

56,01 = pourcentage théorique de vanadium dans le pentoxyde de vanadium pur.

   Si l'on ne dispose pas de pentoxyde de vanadium, on peut utiliser du métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) pour la préparation de la solution étalon de vanadium, mais on devrait déterminer la pureté de ce réactif tel que décrit précédemment.

2. On peut également se servir d'un bécher en verre à ce stade, mais il est préférable d'utiliser un bécher en Téflon, en raison de la réaction de l'acide fluorhydrique avec la silice du verre au cours du titrage subséquent.
3. On peut remplacer la solution de nitrite de sodium par une solution d'azothidrure de sodium à 0,65 % environ pour réduire le permanganate de potassium en excès. Cependant, il faut détruire l'excès d'azothidrure, avant le titrage du vanadium, en faisant bouillir énergiquement la solution pendant 10 minutes environ. La solution doit ensuite être refroidie à la température ambiante avant le titrage (1-4).
4. On peut remplacer l'urée par 5 mL de solution d'acide sulfamique à 10 %, pour détruire le nitrite de sodium en excès (3-4).
5. On peut remplacer l'acide fluorhydrique par 5 ou 10 mL d'acide phosphorique concentré pour décolorer le fer (III) produit pendant le titrage subséquent. Il est cependant préférable d'employer de l'acide fluorhydrique, car il intensifie la couleur de l'indicateur au diphénylaminesulfonate de sodium et donne un virage plus net. L'acide fluorhydrique permet également d'éliminer l'interférence due au tungstène pendant le titrage du vanadium dans les solutions de prises préparées en suivant les modes opératoires A et B (1-4). On ne peut pas utiliser l'acide phosphorique pour décolorer le fer (III) en pré-

sence de tungstène, car il se forme un complexe d'acide phosphovanado tungstique, qui n'est que partiellement réduit par la solution de titrage au fer (II), et qui donne lieu à de faibles résultats pour le vanadium.

6. Une fraction de 20 mL de la solution de vanadium (corrigée avec le résultat d'un essai avec un blanc d'indicateur) (Remarque 7) nécessite 39,26 mL de solution de sulfate ammoniacal ferreux 0,025 N.

7. En raison de l'oxydation du diphénylaminesulfonate de sodium par le vanadium (V), les résultats seront faibles à moins de les corriger en additionnant le résultat d'un essai avec un blanc d'indicateur. On peut doser le blanc d'indicateur comme suit (6):

   Traiter une fraction identique de la solution étalon de vanadium tel que décrit dans la technique d'étalonnage, mais ajouter 4 pastilles de diphénylaminesulfonate de sodium (ou 1,2 mL de solution oxydée), et titrer la solution tel que décrit.

   La quantité "X" de vanadium (V) (exprimée en mL de solution de sulfate ammoniacal ferreux) nécessaire pour oxyder les trois pastilles supplémentaires ou les 0,9 mL de solution additionelle

$$= V_1 - V_4$$

   où:

   V_1 = volume (mL) de solution de sulfate ammoniacal ferreux nécessaire au titrage en présence d'une seule pastille d'indicateur (ou de 0,3 mL de solution)

   V_4 = volume (mL) de solution de sulfate ammoniacal ferreux nécessaire au titrage en présence de quatre pastilles d'indicateur (ou de 1,2 mL de solution)

   Par conséquent, le blanc d'indicateur, ou la quantité de vanadium (V) - en mL de solution de fer (II) - nécessaire à l'oxydation d'une pastille de diphénylaminesulfonate de sodium (ou 0,3 mL de solution) équivaux à $\frac{X}{3}$ mL de solution de sulfate ammoniacal ferreux 0,025 N.

8. On peut également utiliser la ferroine (sulfate ferreux de 1,10-phénanthroline) comme indicateur interne, mais il faut amener la concentration d'acide sulfurique dans la solution à environ 5 M avant le titrage. Avec une acidité inférieure, le virage se manifeste trop tôt. Avec cet indicateur (c.-à-d. 1 goutte de solution 0,025 M), le point de virage est indiqué par le virage du bleu-vert au vert rougeâtre. On devrait également corriger le résultat avec cet indicateur en ajoutant celui de l'essai réalisé avec un blanc d'indicateur tel qu'indiqué dans la Remarque 7 (7,8).

9. Les solutions de fer (II) étant susceptibles de s'oxyder à l'air, on devrait étalonner la solution de sulfate ammoniacal ferreux quotidiennement, juste avant l'usage.

10. Toute matière insoluble dans les acides, présente à ce stade, devrait être complétement éliminée par filtration, calcinée dans un creuset en platine, et fondu avec 1-2 g de carbonate de sodium. Le produit fondu sera ensuite dissous dans le filtrat.

11. En présence à ce moment d'une grande quantité de cuivre, de nickel, de cobalt ou de chrome, neutraliser la solution approximativement avec de l'acide sulfurique à 50 %, puis ajouter 10 mL en excès et bouillir la solution pendant environ 5 minutes. Refroidir la solution à la température ambiante et, si l'on constate la présence de trioxyde de tungstène hydraté de couleur jaune, filtrer la solution (papier Whatman n° 42) dans une cuve à cathode de mercure. Laver le bécher, le papier et le précipité avec de l'acide sulfurique à 1 %, puis placer le papier dans le bécher en Téflon initial. Mettre le bécher de côté.

    Diluer le filtrat à environ 200 mL avec de l'eau et électrolyser la solution pendant à peu près 1 heure à 10 A environ. Filtrer (papier Whatman n° 40) l'électrolyte dans un bécher en Téflon de 400 mL et laver la cuve à cathode ainsi que le papier avec de l'eau. Jeter le papier. Évaporer la solution à environ 150 mL et la refroidir à la température ambiante.

En l'absence de tungstène, ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et 10 mL d'acide sulfurique à 50 % à la solution résultante, la diluer à environ 200 mL avec de l'eau et procéder aux étapes de réduction et d'oxydation comme décrit.

En présence de tungstène, ajouter 25 mL d'eau et 2 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 50 % dans le bécher contenant le papier et le précipité. Faire macérer bien le papier en se servant d'une tige de verre et chauffer la solution pour dissoudre le précipité jaune. Filtrer (papier Whatman n° 40) la solution dans un bécher en Téflon de 250 mL et laver bien le bécher, le papier et le résidu de pâte à papier avec de l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu. Évaporer le filtrat à environ 25 mL puis ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique concentré et 10 mL d'acide sulfurique à 50 %. Ajouter la solution résultante à la solution obtenue après la séparation sur cathode mercure et procéder à la réduction et à l'oxydation comme décrit.

12. Il peut être nécessaire d'ajouter une quantité supplémentaire d'acide fluorhydrique pour garder le tungstène, le titane, le zirconium, le niobium, ou le tantale en solution, si la prise contient des quantités appréciables de ces éléments.
13. La solution ne devrait pas être tiède pendant la réduction et l'oxydation subséquentes, car le chrome (III) peut être partiellement oxydé à l'état hexavalent pendant l'oxydation du vanadium (IV) par la solution de permanganate de potassium (4).
14. Une coloration verte claire indique la réduction complète du chrome.
15. La réaction entre le vanadium (IV) et le permanganate de potassium est rapide à chaud, mais considérablement plus lente à la température ambiante (4). Il faut donc laisser reposer la solution pendant quelques minutes après avoir ajouter la solution de permanganate de potassium en excès, pour assurer l'oxydation complète du vanadium.
16. En présence d'une grande quantité de cuivre, de nickel, de cobalt ou de chrome, évaporer la solution à environ 5 mL, puis la refroidir à la température ambiante. Ajouter environ 100 mL d'eau et bouillir la solution pendant environ 5 minutes, puis procéder si nécessaire au filtrage de la solution pour éliminer le trioxyde de tungstène hydraté, à la réparation sur cathode de mercure et au dosage du vanadium comme décrit à la Remarque 11.
17. En présence de trioxyde de tungstène hydraté, le séparer par filtrage et le dissoudre puis le traiter comme décrit à la Remarque 11, mais sans l'addition subséquente de 10 mL d'acide sulfurique à 50 %. Ajouter la solution résultante à la solution principale, puis évaporer à environ 200 mL et procéder à la réduction et à l'oxydation comme décrit.

CALCULS

Normalité de la solution de sulfate ammoniacal ferreux [$N_{Fe\ (II)}$]

$$= \frac{\text{masse de vanadium dans la partie aliquote prélevée (g)}}{0{,}05094 \times (V + v)}$$

où:

V = volume (mL) de la solution de sulfate ammoniacal ferreux requis par le vanadium

v = volume (mL) de la solution de sulfate ammoniacal ferreux requis par le blanc d'indicateur

Équivalent en vanadium (mg/mL) de la solution de sulfate ammoniacal ferreux (V_{EQ})

$$= N_{Fe\ (II)} \times 50{,}94$$

ou

$$= \frac{\text{masse de vanadium dans la partie aliquote prélevée (mg)}}{V + v}$$

où:

V et v sont définis comme précédemment

$$\% V = \frac{(V_S + v) \times V_{EQ}}{\text{masse de prise (mg)}} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de solution de sulfate ammoniacal ferreux nécessaire au titrage de la prise

v est défini comme précédemment

% V_2O_5 = 1,785 x % V

% V_2O_3 = 1,471 x % V

AUTRES APPLICATIONS

En modifiant convenablement la méthode de décomposition, on peut appliquer le mode opératoire B au dosage du vanadium dans le fer et l'acier (1-3).

RÉFÉRENCES

1. Willard, H.H. et Young, P. "Determination of vanadium in special alloy steels"; Ind Eng Chem Anal Ed 4:187-190; 1932.

2. Idem. "New procedures for chromium and vanadium in alloy steels"; ibid 5:158-162; 1933.

3. Pigott, E.C. "Ferrous analysis - modern practice and theory" (2nd ed); London, Chapman and Hall; 524-531; 1953.

4. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 8:222-228, 264; 1963.

5. Lundell, G.E.F. et Hoffman, J.I. "Outlines of methods of chemical analysis"; New York; Wiley; 94-95; 1938.

6. Furman, N.H. "Diphenylamine as indicator in the reduction of vanadic acid"; Ind Eng Chem 17:314-316; 1925.

7. Kilthoff, I.M. et Belcher, R. "Volumetric analysis"; New York, Interscience; III:607; 1957.

8. Walden, Jr., G.H., Hammett, L.P. et Edmonds, S.M. "Phenanthroline-ferrous iron - II: Oxidation potentials at high acidities and the determination of vanadium"; J Am Chem Soc 56:57-60; 1934.

DOSAGE DU ZINC DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR TITRAGE PAR L'EDTA APRÈS SÉPARATION PAR EXTRACTION SOUS FORME DE THIOCYANATE

PRINCIPE

Le zinc est séparé des éléments de matrice par extraction de son complexe de thiocyanate à partir d'un milieu de thiocyanate d'ammonium 0,8 M contenant de la thiourée et du fluorure d'ammonium comme agents de complexation. Il est ensuite dosé par titrage par de l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) au pH 10 en présence d'acide ascorbique et de cyanure de sodium comme agents de complexation et d'Eriochrome-noir-T comme indicateur interne, après avoir été libéré de son complexe de cyanure par du formaldéhyde (1). La réaction correspondante de ce processus est la suivante:

$$Zn^{+2} + H_2(C_{10}H_{12}O_8N_2)^{-2} \rightarrow Zn(C_{10}H_{12}O_8N_2)^{-2} + 2H^+.$$

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé par les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et perchlorique et la solution est évaporée aux fumées d'acide perchlorique. Le plomb est précipité sous forme de sulfate et séparé par filtrage, et le zinc est ensuite séparé des éléments de matrice par extraction au méthylisobutylcétone de son complexe de thiocyanate à partir d'un milieu dilué d'acide sulfurique-thiourée-fluorure d'ammonium. Le zinc est réextrait dans une solution de chlorure d'ammonium-hydroxyde d'ammonium puis titré à l'aide d'une solution d'EDTA.

INTERFÉRENCES

L'extraction du zinc sous forme de thiocyanate à partir d'un milieu dilué d'acide sulfurique-thiourée-fluorure d'ammonium élimine l'interférence due au fer (III), au manganèse (II), au cuivre (II), au nickel, au plomb, au mercure, au calcium et au magnésium, qui forment des complexes d'EDTA dans les conditions appliquées pour le titrage du zinc, et au titane, à l'aluminium et au bismuth, qui forment des oxydes hydratés insolubles dans un milieu fortement ammoniacal (2-5). Le fluorure d'ammonium forme des complexes et empêche la co-extraction du fer (III) (2) et probablement du titane (IV), de l'étain (IV) et de l'aluminium (4,5). Le cuivre et l'argent sont complexés par la thiourée (2).

On évite l'interférence due au cadmium, qui est partiellement extrait sous forme de thiocyanate et qui entraînerait un résultat élevé dans le dosage du zinc car il est aussi libéré du complexe de cyanure par le formaldéhyde, en lavant l'extrait de méthylisobutylcétone avec une solution d'acide chlorhydrique diluée - thiocyanate d'ammonium - chlorure de sodium (1). On élimine l'interférence due à de petites quantités de fer (III) co-extrait en le réduisant par l'acide ascorbique à l'état de fer (II) qui en présence de cyanure de sodium, forme le complexe de ferrocyanure stable (3). On évite l'interférence due au cobalt, au cuivre ou au nickel co-extraits en les complexant par le cyanure de sodium avant de titrer le zinc (2,3). Le gallium et l'indium peuvent donner des résultats élevés pour le zinc en raison de leur co-extraction sous forme de thiocyanates (4,5) et du titrage par l'EDTA qui s'ensuit.

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons contenant 5 % environ ou plus de zinc.

APPAREILLAGE

AGITATEUR MAGNÉTIQUE MUNI D'UN BARREAU RECOUVERT DE TÉFLON.

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'EDTA 0,05 M. Dissoudre 18,6125 g du sel disodique hydraté d'acide éthylènediaminetétracétique dans de l'eau et diluer la solution à 1 L. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

SOLUTION ÉTALON DE ZINC à 1 mg/mL. Dissoudre 0,5000 g de zinc métallique pur dans 80 mL d'acide

chlorhydrique à 50 %, puis refroidir la solution et la diluer à 500 mL avec de l'eau.

SOLUTION D'INDICATEUR D'ERIOCHROME-NOIR-T à 0,8 % *m/V*. Dissoudre 0,4 g de sel sodique d'acide 1-(1-hydroxy-2-naphthylazo)-6-nitro-2-naphthol-4-sulfonique dans un mélange de 20 mL d'alcool éthylique et 30 mL de triéthanolamine. Conserver la solution dans un flacon compte-gouttes en plastique, hermétiquement fermé. Préparer une solution fraîche tous les 3 mois.

SOLUTION DE FLUORURE D'AMMONIUM à 20 % *m/V*. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

SOLUTION DE THIOCYANATE D'AMMONIUM à 50 % *m/V*. Filtrer la solution si nécessaire, et la conserver dans un flacon en plastique.

SOLUTION TAMPON DE CHLORURE D'AMMONIUM-HYDROXYDE D'AMMONIUM (pH 10) à respectivement 5,4 % *m/V*, et 35 % *V/V*. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

SOLUTION DE CYANURE DE SODIUM à 10 % *m/V*. Utiliser une solution fraîchement préparée.

SOLUTION DE FORMALDÉHYDE à 37 %.

SOLUTION DE LAVAGE DE THIOCYANATE D'AMMONIUM à 5 % *m/V*. Dissoudre 100 g de chlorure de sodium dans environ 600 mL d'eau, ajouter 100 mL de solution de thiocyanate d'ammonium à 50 % et mélanger bien la solution. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à 1 L avec de l'eau.

ACIDE SULFURIQUE à 50 % et 1 % *V/V*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE à 50 % et 2 % *V/V*.

MÉTHYLISOBUTYLCÉTONE. Qualité Reagent A.C.S.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION EDTA

Placer une partie aliquote de 100 mL de la solution étalon de zinc dans un entonnoir à décantation de 500 mL et la diluer à 200 mL avec de l'eau. Ajouter 30 mL de solution de thiocyanate d'ammonium à 50 % et 20 mL de solution de fluorure d'ammonium à 20 % et mélanger bien la solution. Ajouter 50 mL de méthylisobutylcétone, puis boucher l'entonnoir et l'agiter pendant 1 minute. Laisser reposer quelques minutes pour permettre aux couches de se séparer, puis soutirer la couche aqueuse inférieure dans un second entonnoir à décantation de 500 mL. Conserver la couche organique. Ajouter 50 mL de méthylisobutylcétone dans le second entonnoir, puis la fermer et l'agiter pendant 1 minute. Laisser les couches se séparer et soutirer et jeter la couche aqueuse. Ajouter le second extrait au premier extrait, puis laver le second entonnoir 3 fois avec des portions de 10 mL de méthylisobutylcétone et ajouter les solutions de lavage dans le premier entonnoir contenant les extraits combinés. Laver l'extrait résultant deux fois en l'agitant pendant environ 20 secondes à chaque fois avec des portions de 25 mL de solution de lavage de thiocyanate d'ammonium à 5 % et soutirer et jeter chaque couche aqueuse. Ajouter 20 mL de solution tampon de chlorure d'ammonium-hydroxyde d'ammonium et 30 mL d'eau à l'extrait et agiter vigoureusement l'entonnoir pendant 15 secondes. Laisser les couches se séparer, puis soutirer la couche aqueuse inférieure contenant le zinc dans un bécher de 400 mL. Répéter le processus de réextraction en utilisant 10 mL de solution tampon et 30 mL d'eau, et ajouter la phase aqueuse à la première. Laver la couche de méthylisobutylcétone en l'agitant pendant 15 secondes avec 50 mL d'eau et ajouter les solutions de lavage aux couches aqueuses combinées.

Diluer la solution résultante à environ 200 mL avec de l'eau, ajouter 5 mL de solution d'acide ascorbique à 1 % et 10 mL de solution de cyanure de sodium à 10 %, et mélanger bien la solution. Ajouter 5 mL de triéthanolamine et 3 ou 4 gouttes de solution d'indicateur Eriochrome-noir-T, mélanger bien la solution, puis ajouter du formaldéhyde à 37 % en portions de 1 mL et titrer le zinc libéré avec la solution étalon d'EDTA, après chaque addition de formaldéhyde, jusqu'à ce que l'on obtienne un point de virage final bleu (Remarque 1). Corriger le résultat

obtenu en soustrayant celui que l'on obtient pour une solution de blanc que l'on utilise tout au long du processus (Remarques 2 et 3). Calculer la molarité et l'équivalent en zinc (mg/mL) de la solution d'EDTA (1 mL de solution d'EDTA 0,05 M = 3,269 mg de zinc).

MODE OPÉRATOIRE

Dans cette méthode, on analyse un blanc de réactif parallèlement aux échantillons.

Placer 0,5 g d'échantillon pulvérisé dans un bécher de 250 mL et l'humecter avec environ 5 mL d'eau. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis couvrir le bécher et chauffer le mélange en-dessous du point d'ébullition pendant environ 10 minutes. Ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré, 3 ou 4 gouttes d'acide fluorhydrique concentré et 7 mL d'acide perchlorique concentré et évaporer la solution couverte à 3 ou 4 mL. Refroidir la solution, rincer les parois du bécher avec de l'eau et diluer la solution à environ 40 mL. Ajouter 8 mL d'acide sulfurique à 50 % et 5 mL d'acide chlorhydrique à 2 % puis chauffer la solution au point d'ébullition, la bouillir pendant 1 ou 2 minutes et la refroidir à la température ambiante.

Si l'échantillon contient environ 125 mL de zinc ou moins, filtrer la solution d'échantillon (Remarque 4) (papier Whatman n° 40) dans un entonnoir à décantation de 500 mL et laver le bécher avec 3 portions de 10 mL d'acide sulfurique à 1 %. Laver le papier et le résidu avec 2 portions de 10 mL de la même solution acide, puis les jeter. Diluer la solution résultante à 200 mL avec de l'eau, ajouter 30 mL de solution de thiocyanate d'ammonium à 50 % et 1 g de thiourée et mélanger la solution pour dissoudre la thiourée. Ajouter 20 mL de solution de fluorure d'ammonium à 20 % et mélanger bien la solution. Si nécessaire, (Remarque 5), ajouter plus de solution de fluorure d'ammonium jusqu'à ce que la solution d'échantillon devienne incolore, puis ajouter 5 mL en excès et procéder à l'extraction et au titrage de zinc comme décrit ci-dessus. Corriger le résultat obtenu pour la solution d'échantillon en soustrayant la valeur obtenue pour la solution de blanc de réactif.

Si l'échantillon contient plus de 125 mg de zinc, transvaser les solutions d'échantillon et de blanc dans des flacons volumétriques de 250 mL et les diluer au volume avec de l'eau. Après que les substances insolubles se sont déposées, transvaser une partie aliquote identique (50 ou 100 mL) de chaque solution dans un entonnoir à décantation de 500 mL, puis ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique à 50 % dans chaque solution, les diluer à 200 mL avec de l'eau et procéder aux additions de solutions de thiocyanate d'ammonium, de thiourée et de solution de fluorure d'ammonium, ainsi qu'à l'extraction et au titrage du zinc.

REMARQUES

1. Il faut généralement utiliser de 3 à 5 mL de formaldéhyde et éviter d'en ajouter en quantité excessive. Le point de virage final est obtenu lorsque la solution demeure bleue après l'addition de plus de formaldéhyde (1).
2. La correction correspondant au blanc est généralement trop faible pour entraîner une erreur notable dans le dosage du zinc.
3. Une portion de 100 mL de la solution étalon de zinc (c'est-à-dire 100 mg) nécessite 30,60 mL de solution d'EDTA 0,05 M.
4. Bien qu'il ne soit pas nécessaire de filtrer la solution de blanc, ajouter le même volume d'acide sulfurique à 1 % que celui qui est recommandé pour le lavage de la matière insoluble qui reste après décomposition de l'échantillon.
5. Il faut ajouter suffisamment de solution de fluorure d'ammonium pour complexer tout le fer présent.

CALCULS

Molarité de la solution d'EDTA (M_{EDTA})

$$= \frac{\text{masse de zinc dans la partie aliquote prise (g)}}{0,06537 \times (V - v)}$$

où:

V = volume (mL) de solution d'EDTA nécessaire pour le zinc

v = volume (mL) de solution d'EDTA nécessaire pour la solution de blanc

Équivalent en zinc (mg/mL) de la solution d'EDTA (Zn_{EQ})

$$= M_{EDTA} \times 65{,}37$$

ou

$$= \frac{\text{masse de zinc de la partie aliquote prise (mg)}}{V - v}$$

où:

V et v sont identiques aux définitions ci-dessus.

$$\% \ Zn = \frac{(V_S - V_B) \times Zn_{EQ}}{S} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de solution d'EDTA nécessaire pour la solution d'échantillon

V_B = volume (mL) de solution d'EDTA nécessaire pour la solution de blanc de réactif

S = masse (mg) de l'échantillon dans la solution ou la partie aliquote prise pour analyse.

RÉFÉRENCES

1. American Society for Testing and Materials. "Zinc in zinc ores, concentrates and related materials"; tentative method E-16; 1971.

2. Kinnunen, J. et Wennerstrand, B. "Rapid EDTA titration of zinc following thiocyanate extraction"; Chemist-Analyst 42:80-83; 1953.

3. Kolthoff, I.M. et Elving, P.J. "Treatise on analytical chemistry" (Part II); New York, Interscience; 3:129-130, 157; 1961.

4. Morrison, G.H. et Freiser, H. "Solvent extraction in analytical chemistry"; New York, Wiley; 135-137; 1957.

5. De, A.K., Khopkar, S.M. et Chalmers, R.A. "Solvent extraction of metals"; London, Van Nostrand Reinhold; 219-220; 1970.

DOSAGE DU ZINC DANS LES MINERAIS ET LES PRODUITS DE TRAITEMENT PAR TITRAGE PAR L'EDTA APRÈS SÉPARATION PAR ÉCHANGE D'IONS

PRINCIPE

Cette méthode (1) dérive de celle de Kallmann et col. (2); elle repose sur la séparation du zinc par absorption de son chlorocomplexe chargé négativement sur une résine anionique fortement basique. Le zinc est finalement dosé par titrage par l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) au pH 5,0 en présence d'acétate de sodium comme tampon et d'orange de xylénol comme indicateur interne. La réaction de ce processus est la suivante:

$$Zn^{+2} + H_2(C_{10}H_{12}O_8N_2)^{-2} \rightarrow Zn(C_{10}H_{12}O_8N_2)^{-2} + 2H^+.$$

GÉNÉRALITÉS

L'échantillon est décomposé en présence de brome comme agent d'oxydation, par les acides nitrique et chlorhydrique. L'arsenic, l'antimoine et l'étain sont ensuite éliminés par volatilisation sous forme de bromures à partir d'un milieu d'acide bromhydrique-acide sulfurique et la solution est évaporée aux fumées d'anhydride sulfurique. Le sulfate de plomb et les substances insolubles sont éliminées par filtration et le filtrat est évaporé à sec. Les sels sont dissous dans de l'acide chlorhydrique 0,12 M contenant du chlorure de sodium et la solution résultante est passée à travers une colonne contenant une résine anionique. Le zinc est ensuite élué de la colonne sous forme de zincate de sodium avec une solution d'hydroxyde de sodium 2 M contenant du chlorure de sodium. le zinc de l'éluat est finalement titré avec une solution d'EDTA.

INTERFÉRENCES

La séparation du zinc par absorption de son chlorocomplexe sur une résine anionique à partir d'un milieu d'acide chlorhydrique 0,12 M-chlorure de sodium élimine l'interférence due au fer (III), à l'aluminium, au titane (IV), au zirconium, au cobalt, au calcium, au magnésium, au cuivre (II) et au nickel, qui forment des complexes d'EDTA dans les conditions appliquées pour le titrage du zinc (1-3). Le zinc est aussi séparé du manganèse (II), du beryllium, du chrome, et des terres rares par ce processus (2).

L'antimoine, l'étain et l'arsenic sont partiellement adsorbés par la résine mais l'interférence due à ces éléments est évitée en les volatilisant sous forme de bromures à partir d'un milieu d'acide bromhydrique-acide sulfurique pendant la décomposition de l'échantillon (1,2). Le plomb est légèrement absorbé (c'est-à-dire quelques mg) par la résine et il est élué quantitativement de la colonne en utilisant la solution d'hydroxyde de sodium 2 M - chlorure de sodium servant à l'élution du zinc. Cependant, on évite l'interférence due au plomb en le séparant du zinc par précipitation sous forme de sulfate. La petite quantité de sulfate de plomb soluble qui demeure dans la solution n'est pas absorbée par la résine (1). Le cadmium et le bismuth sont absorbés quantitativement, mais le cadmium n'interfère pas car il n'est pas élué par la solution d'hydroxyde de sodium 2 M contenant du chlorure de sodium. Le bismuth est partiellement élué et interfère si l'échantillon en contient une quantité suffisante. L'indium et le germanium sont aussi absorbés et interfèrent probablement s'il y en a des quantités notables (2).

CHAMP D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons contenant 1 % environ ou plus de zinc.

APPAREILLAGE

APPAREIL DE SÉPARATION DU ZINC PAR ÉCHANGE D'IONS. (Voir la figure 1) (Remarque 1).

RÉACTIFS

SOLUTION ÉTALON D'EDTA 0,01 M. Dissoudre 3,7225 g du sel disodique dihydraté d'acide éthylènediaminetétracétique dans de l'eau et diluer la solution à 1 L. (Remarque 2). Conserver la solution dans un flacon en plastique.

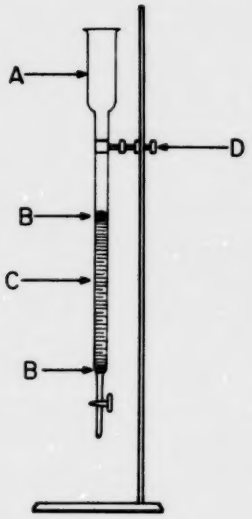

Fig. 1 - Appareil de séparation du zinc par échange d'ions.

A - Réservoir - capacité, environ 50 mL
B - Laine de verre
C - Colonne de résine anionique Dowex 1-X8, 50-100 mailles, de 10 x 200 mm
D - Pince

SOLUTION ÉTALON DE ZINC à 1 mg/mL. Préparer la solution comme décrit dans la méthode volumétrique de dosage du zinc à extraction de thiocyanate par l'EDTA (p.).

SOLUTION D'INDICATEUR ORANCE DE XYLÉNOL à 0,2 % *m/V*. Conserver la solution dans un flacon compte-gouttes.

SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE-CHLORURE DE SODIUM à respectivement 0,12 M et 10 % *m/V*. Dissoudre 200 g de chlorure de sodium dans de l'eau, ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique concentré et diluer la solution à 2 L avec de l'eau.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM-CHLORURE DE SODIUM à respectivement 2 M et 2 % *m/V*. Dissoudre 160 g d'hydroxyde de sodium et 40 g de chlorure de sodium dans de l'eau et diluer la solution à 2 L. Conserver la solution dans un flacon en plastique.

SOLUTION TAMPON D'ACÉTATE DE SODIUM 0,2 M. Dissoudre 27 g d'acétate de sodium trihydraté dans 1 L d'eau, puis à l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH de la solution à 5,75 ± 0,25 avec de l'acide acétique à 5 %.

SOLUTION DE BROME à 40 % *V/V* dans du tétrachlorure de carbone.

SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM à 1 % *m/V*. Conserver la solution dans un flacon compte-gouttes en plastique.

ACIDE SULFURIQUE à 4 % et 50 % *V/V*.

EAU. Dé-ionisée ou doublement distillée.

ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION D'EDTA

Transvaser une partie aliquote de 25 ou 50 mL de la solution étalon de zinc dans un bécher de 400 mL, ajouter 5 mL de solution d'hydroxyde de sodium 2 M - chlorure de sodium à 2 % et, si nécessaire, chauffer la solution à feu doux pour dissoudre les sels. Diluer la solution à environ 200 mL avec de l'eau, puis à l'aide d'un pH-mètre, ajuster le pH à 1,5 ± 0,5 avec de l'acide chlorhydrique concentré. Ajouter 25 mL de solution tampon d'acétate de sodium 0,2 M et ajuster le pH à 5,5 ± 0,1 avec une solution d'hydroxyde de sodium à 1 %, puis ajouter 5 gouttes de solution d'indicateur orange xylénol à 0,2 % et titrer la solution résultante avec la solution étalon d'EDTA. À proximité du point de virage, ajuster, si nécessaire, le pH de la solution à 5,0 ± 0,05 avec la solution d'hydroxyde de sodium à 1 % et poursuivre le titrage jusqu'au point de virage jaune pur (Remarque 3). Corriger le résultat obtenu en soustrayant celui que l'on obtient pour une solution de blanc qui est utilisée tout au long du processus (Remarque 4). Calculer la molarité et l'équivalent en zinc (mg/ml) de la solution d'EDTA (20 mL de solution d'EDTA 0,01 $\underline{=}$ 0,6537 mg de zinc.

MODES OPÉRATOIRES

Dans cette méthode, on utilise un blanc de réactif parallèlement aux échantillons.

TENEUR EN ZINC DE 20 % OU MOINS

Placer 0,2-2 g d'échantillon pulvérisé contenant 20-50 mg de zinc dans un bécher de 250 mL. Ajouter 5 mL de solution à 40 % de brome-tétrachlorure de carbone, puis couvrir le bécher et laisser la mélange reposer à la température ambiante pendant 15 minutes environ. Ajouter 10 mL d'acide nitrique concentré et chauffer le mélange à feu doux pour éliminer le brome et la tétrachlorure de carbone, puis ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique concentré et 20 mL d'acide sulfurique à 50 % (Remarque 5) et chauffer la solution jusqu'à la fin de l'émission d'oxydes d'azote. Enlever le couvercle, ajouter 10 mL d'acide bromhydride sulfurique. Refroidir la solution à la température ambiante, ajouter 5 mL d'acide bromhydrique concentré et évaporer à nouveau la solution aux fumées d'anhydride sulfurique pour s'assurer de l'élimination totale de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain. Refroidir la solution, ajouter 50 mL d'eau et chauffer pour dissoudre les sels solubles. Refroidir la solution résultante à la température ambiante, puis la filtrer (papier Whatman n° 30) dans un bécher de 400 mL et laver bien le bécher, le papier et le résidu avec de l'acide sulfurique à 4 % froid. Jeter le papier et le résidu et évaporer le filtrat à sec. Ajouter 50 mL de solution d'acide chlorhydrique 0,12 M - chlorure de sodium à 10 % et, si nécessaire, chauffer la solution pour dissoudre les sels, puis la refroidir à la température ambiante. Laver la colonne C d'échange d'ions (Fig. 1) en y faisant passer 50-100 mL de solution d'acide chlorhydrique 0,12 M - chlorure de sodium à 10 % à un débit de 4 ou 5 mL/min (Remarques 7 et 8). Jeter les solutions de lavage. Transvaser la solution échantillon dans le réservoir A et passer la solution à travers la colonne selon le même débit. Jeter la solution d'acide chlorhydrique-chlorure de sodium. Faire passer chaque portion à travers la colonne et jeter la solution résultante. Laver la colonne en y faisant passer environ 200 mL de la solution de chlorure acide selon le même débit pour s'assurer de l'élimination complète du cuivre, du fer, du plomb et des autres ions. Jeter les solutions de lavage.

Éluer le zinc de la colonne en y faisant passer 150 mL de solution d'hydroxyde de sodium 2 M - chlorure de sodium à 2 % et recueillir l'éluat dans le bécher de 400 mL initial. Placer un autre bécher sous la colonne et laver la colonne avec 50 mL d'eau pour enlever l'excès d'hydroxyde de sodium. Faire passer environ 150 mL d'acide nitrique 1 M dans la colonne pour enlever tout le cadmium ou le bismuth absorbé, puis laver la colonne avec 50 mL d'eau (Remarque 7). Jeter les solutions de lavage. Diluer la solution contenant le zinc à environ 200 mL avec de l'eau et procéder au réglage du pH ainsi qu'au titrage subséquent du zinc comme décrit ci-dessus. Corriger le résultat obtenu pour la solution d'échantillon en soustrayant la valeur obtenue pour la solution de blanc de réactif.

Teneur de zinc supérieure à 20 %

Décomposer 0,5 g d'échantillon pulvérisé et éliminer l'arsenic, l'antimoine et l'étain comme décrit ci-dessus. Après dissolution des sels, filtrer (papier Whatman n° 30) la solution résultante dans un flacon volumétrique de dimension appropriée (100-250 mL) et bien laver le bécher, le papier et le résidu avec de l'acide sulfurique à 4 % froid. Jeter le papier et le résidu et diluer le filtrat au volume avec de l'eau.

Transvaser une partie aliquote convenable de la solution résultante contenant de 20 à 50 mg de zinc, et une partie aliquote identique de la solution de blanc dans des béchers de 400 mL et évaporer les solutions à sec. Dissoudre les sels dans 50 mL de solution d'acide chlorhydrique 0,12 M - chlorure de sodium à 10 % et procéder à la séparation par échange d'ions et au titrage du zinc comme décrit ci-dessus.

REMARQUES

1. Pour préparer la colonne d'échange d'ions, ajouter une suspension de résine dans de l'acide chlorhydrique d'environ 4 % en petites portions jusqu'à ce que la colonne soit remplie au niveau requis.
2. Il est recommandé d'utiliser de l'eau doublement distillée ou dé-ionisée pour la prépara-

tion de toutes les solutions dont on a besoin dans cette méthode et pour toutes les étapes correspondantes (1).

3. Le point de virage du titrage peut être légèrement affecté par la présence de traces d'impuretés dans la solution d'hydroxyde de sodium-chlorure de sodium utilisée pour l'élution du zinc de la résine. Pour un pH de 5,5, il en résulte un changement de couleur au point de virage, du rose au rouge-orange au lieu du jaune pur. L'effet de cette interférence est minimisé et l'on obtient un point de virage plus précis si le pH est ajusté à 5,0 ± 0,05 lorsque l'on est proche du point de virage (1).
4. Une portion de 50 mL de la solution de zinc, (c'est-à-dire 50 mg) nécessite 76,49 mL de solution d'(EDTA) 0,01 M.
5. L'utilisation d'acide perchlorique au lieu d'acide sulfurique n'est pas recommandée en raison des résultats erratiques et faibles que l'on obtiendra pour le zinc si l'acide perchlorique n'est pas complètement éliminé avant l'étape d'échange d'ions. Si l'on utilise de l'acide perchlorique pendant l'étape de décomposition, il faut éliminer complètement en ajoutant de l'acide sulfurique puis en évaporant la solution à sec (1).
6. Si l'échantillon contient une quantité appréciable de silice ajouter 1 ou 2 mL d'acide fluorhydrique concentré.
7. La colonne doit être lavée avec la solution d'acide chlorhydrique diluée - chlorure de sodium avant chaque séparation du zinc par échange d'ions.
8. Pour éviter que l'air ne passe dans la résine, il faut empêcher le niveau du liquide de descendre en-dessous de la surface de la résine pendant le lavage et les étapes subséquentes.

CALCULS

Molarité de la solution d'EDTA (M_{EDTA})

$$= \frac{\text{masse de zinc de la partie aliquote prise (g)}}{0{,}06537 \times (V - v)}$$

où:

V = volume (mL) de la solution d'EDTA nécessaire pour le zinc

v = volume (mL) de solution d'EDTA nécessaire pour la solution de blanc

Équivalent en zinc (mg/mL) de la solution d'EDTA (Zn_{EQ})

$$= M_{EDTA} \times 65{,}37$$

ou

$$= \frac{\text{masse de zinc dans la partie aliquote prise (mg)}}{V - v}$$

où:

V et v sont identiques aux définitions données ci-dessus

$$\% \text{ Zn} = \frac{V_S - V_B \times Zn_{EQ}}{S} \times 100$$

où:

V_S = volume (mL) de solution d'EDTA nécessaire pour la solution d'échantillon

V_B = volume (mL) de solution d'EDTA nécessaire pour la solution de blanc de réactif

S = masse (mg) de l'échantillon dans la solution ou la partie aliquote prise pour analyse.

RÉFÉRENCES

1. Hitchen, A., MacPherson, D.R. et Zechanowitsch, G. "The determination of zinc in zinc ores, concentrates and certified reference materials - Part IV: A comparison of an ion-exchange-EDTA titration method with a ferrocyanide amperometric titration method"; Mineral Sciences Laboratories Report MRP/MSL 78-70(TR); CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, 1978.

2. Kallman, S., Steele, C.G. et Chu, N.Y. "Determination of cadmium and zinc: separation from other elements and each other by anion exchange"; Anal Chem 28:230-233; 1956.

3. Hitchen, A. "The determination of lead by a solvent extraction-EDTA titration procedure"; Extraction Metallurgy Division Report R-128; Direction des Mines, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1965.

ANNEXE

Tableau 1 - Acides et alcalis ordinaires - données utiles

	HCl	HBr	HNO_3	HF	$HClO_4$	H_2SO_4	H_3PO_4	CH_3COOH	NH_4OH
Poids moléculaire	36,46	80,92	63,02	20,01	100,46	98,07	98,00	60,03	35,04
Poids spécifique moyen d'un réactif concentré	1,19	1,49	1,42	1,15	1,68	1,84	1,69	1,06	0,90
Moyenne % contenu dans le réactif concentré	36,0	48,0	69,5	48,0	71,0	96,0	85,0	99,5	58,6
Grammes d'ingrédient "actif" par mL	0,426	0,715	0,985	0,552	1,19	1,77	1,44	1,055	0,527
Concentration de réactif concentré (M)	11,7	8,8	15,6	27,6	11,8	18,0	14,7	17,6	15,1
Millilitres de réactif concentré par litre de solution de 1 M	85,5	113,6	64,0	36,2	84,4	55,6	68,2	56,9	66,5

Tableau 2 - Masses atomiques internationales (1963)

Éléments	Symbole	Numéro atomique	Masse atomique
Actinium	Ac	89	227
Aluminium	Al	13	26,9815
Américium	Am	95	243
Antimoine	Sb	51	121,75
Argent	Ag	47	107,870
Argon	Ar	18	39,948
Arsenic	As	33	74,9216
Astate	At	85	210
Azote	N	7	14,0067
Baryum	Ba	56	137,34
Berkélium	Bk	97	249
Béryllium	Be	4	9,0122
Bismuth	Bi	83	208,980
Bore	B	5	10,811
Brome	Br	35	79,909
Cadmium	Cd	48	112,40
Calcium	Ca	20	40,08
Californium	Cf	98	251
Carbone	C	6	12,01115
Cérium	Ce	58	140,12
Césium	Cs	55	132,905
Chlore	Cl	17	35,453
Chrome	Cr	24	51,996
Cobalt	Co	27	58,9332
Cuivre	Cu	29	63,54
Curium	Cm	96	248
Dysprosium	Dy	66	162,50
Einsteinium	Es	99	254
Erbium	Er	68	167,26
Étain	Sn	50	118,69
Europium	Eu	63	151,96
Fer	Fe	26	55,847
Fermium	Fm	100	253
Fluor	F	9	18,9984
Francium	Fr	87	223
Gadolinium	Gd	64	157,25
Gallium	Ga	31	69,72
Germanium	Ge	32	72,59
Hafnium	Hf	72	178,49
Hélium	He	2	4,0026
Holmium	Ho	67	164,930
Hydrogène	H	1	1,00797
Indium	In	49	114,82
Iode	I	53	126,9044
Iridium	Ir	77	192,2
Krypton	Kr	36	83,80
Lanthane	La	57	138,91
Lawrencium	Lw	103	257
Lithium	Li	3	6,939
Lutécium	Lu	71	174,97
Magnésium	Mg	12	24,312
Manganèse	Mn	25	54,9380
Mendélévium	Md	101	256
Mercure	Hg	80	200,59
Molybdène	Mo	42	95,94
Néodyme	Nd	60	144,24
Néon	Ne	10	20,183
Neptunium	Np	93	237
Nickel	Ni	28	58,71
Niobium	Nb	41	92,906
Nobélium	No	102	253
Or	Au	79	196,967
Osmium	Os	76	190,2
Oxygène	O	8	15,9994
Palladium	Pd	46	106,4
Phosphore	P	15	30,9738
Platine	Pt	78	195,09
Plomb	Pb	82	207,19
Plutonium	Pu	94	242
Polonium	Po	84	210
Potassium	K	19	39,102
Praséodyme	Pr	59	140,907
Prométhium	Pm	61	147
Protactinium	Pa	91	231
Radium	Ra	88	226
Radon	Rn	86	222
Rhénium	Re	75	186,2
Rhodium	Rh	45	102,905
Rubidium	Rb	37	85,47
Ruthénium	Ru	44	101,07
Samarium	Sm	62	150,35
Scandium	Sc	21	44,956
Sélénium	Se	34	78,96
Silicium	Si	14	28,086
Sodium	Na	11	22,9898
Soufre	S	16	32,064
Strontium	Sr	38	87,62

Tableau 2 (suite)

Éléments	Symbole	Numéro atomique	Masse atomique
Tantale	Ta	73	180,948
Technétium	Tc	43	99
Tellure	Te	52	127,60
Terbium	Tb	65	158,924
Thallium	Tl	81	204,37
Thorium	Th	90	232,038
Tnulium	Tm	69	168,934
Titane	Ti	22	47,90
Tungstène	W	74	183,85
Uranium	U	92	238,03
Vanadium	V	23	50,942
Xénon	Xe	54	131,30
Ytterbium	Yb	70	173,04
Yttrium	Y	39	88,905
Zinc	Zn	30	65,37
Zirconium	Zr	40	91,22